VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

М. П. ВУКАЛОВИЧ, И. И. НОВИКОВ

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Э

М. П. ВУКАЛОВИЧ и И. И. НОВИКОВ

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов энергетических специальностей высших учебных заведений



«ЭНЕРГИЯ»
МОСКВА 1968

Scanned by Me
foRFree

6П2.2
В 88
УДК 536.7

Вукалович М. П. и Новиков И. И.

В 88 Техническая термодинамика. М., «Энергия», 1968 г.
496 с. с илл.

Книга представляет собой учебник по технической термодинамике для студентов теплотехнических и инженерно-физических факультетов высших энергетических, политехнических и технических учебных заведений.

В 1-й части книги излагаются основные законы термодинамики и вытекающие из них общие теоретические положения, которые составляют основу для последующего изучения и количественного анализа рабочих циклов тепловых машин.

2-я часть книги посвящена рассмотрению и анализу рабочих циклов тепловых двигателей и холодильных машин; здесь же излагаются вопросы, связанные с общими термодинамическими принципами получения тепла.

Настоящее, четвертое, издание книги значительно расширено и дополнено с учетом новейших достижений в областях термодинамики, теплофизики и энергетики и может рассматриваться как современный курс технической термодинамики.

Книга написана в соответствии с утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР программой курса «Технической термодинамики», причем некоторые разделы значительно расширены. В связи с этим она представляет интерес для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и преподавателей.

3-3-2 6П2.2
7-БЗ-16-67

Вукалович Михаил Петрович и Новиков Иван Иванович
Техническая термодинамика

Редактор С. А. Ремизов
Технический редактор Н. В. Сергеев Корректор Р. К. Шилова

Сдано в набор 24/V 1968 г. Подписано к печати 11/X 1968 г. Т-14836
Формат 70×108 1/16 Усл. печ. л. 43,4 Уч.-изд. л. 39,65
Тираж 18 000 экз. Цена 1 р. 59 к. Зак. 1280

Издательство «Энергия». Москва, Ж-114, Шлюзовая наб., 10.

Московская типография № 10 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Шлюзовая наб., 10.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава первая
Введение

1-1. Предмет и метод термодинамики 7
1-2. Основные понятия 8
1-3. Уравнение состояния 14
1-4. Термодинамический процесс 18
1-5. Аналитическое выражение для работы и теплоты процесса . 20
1-6. Процессы обратимые и необратимые 25

Глава вторая
Первое начало термодинамики

2-1. Закон сохранения и превращения энергии 27
2-2. Превращение тепла в работу . 29
2-3. Внутренняя энергия . . . 32
2-4. Энтальпия 38
2-5. Аналитическое выражение первого начала термодинамики . 40
2-6. Теплоемкость 41
2-7. Приложение первого начала термодинамики к анализу термодинамических процессов . . 44

Глава третья
Второе начало термодинамики

3-1. Сущность второго начала термодинамики 56
3-2. Тепловой двигатель Карно . . 61
3-3. Энтропия 69
3-4. Изменение энтропии при необратимых процессах 73
3-5. Аналитическое выражение второго начала термодинамики . . 78
3-6. Максимальная полезная внешняя работа 88
3-7. Третье начало термодинамики 92
3-8. Открытие и развитие второго начала термодинамики . . . 94
3-9 Статистическое толкование второго начала термодинамики . . 99

Глава четвертая
Термодинамические потенциалы и условия термодинамического равновесия

4-1. Термодинамические потенциалы 108
4-2. Общие условия равновесия термодинамической системы . 116
4-3. Равновесие однородной системы 117
4-4. Равновесие фаз 119
4-5. Термодинамические диаграммы и таблицы 129
4-6. Правило фаз 135
4-7. Теплота фазового перехода 136
4-8. Формула Клапейрона — Клаузиуса 138
4-9. Фазовые переходы при неодинаковых давлениях фаз . . 140
4-10. Общее выражение для характеристических функций . . 140
4-11. Дифференциальные уравнения термодинамики в частных производных 143
4-12. Принцип смещения равновесия 150

Глава пятая
Термодинамические процессы

5-1. Термодинамический метод исследования 151
5-2. Изотермический процесс (T=const) 158
5-3. Изобарический процесс (p'=const) 160
5-4. Изохорический процесс (V=const) 161
5-5. Адиабатический процесс ($dQ=0$) 162
5-6. Политропический процесс . . 171
5-7. Процессы со смесями . . . 174

Глава шестая
Свойства газов и паров

6-1. Реальные газы 190
6-2. Уравнение состояния реальных газов 193
6-3. Термодинамическое подобие . 203
6-4. Смесь реальных газов . . 210
6-5. Испарение и конденсация. Физические процессы при испарении 212
6-6. Свойства вещества в области критической точки 223
6-7. Насыщенный пар 231
6-8. Влажный пар 240
6-9. Свойства газов 251
6-10. Свойства паров воды . . . 253

Глава седьмая
Течение газов и паров

7-1. Основные уравнения течения . 257
7-2. Изоэнтропическое течение газов и паров в каналах 267
7-3. Влияние трения на течение . 277
7-4. Переход через скорость звука. Сопло Лаваля 278
7-5. Течение газов по длинным трубам 288

7-6. Поступательно-вращательное течение жидкостей и газов по трубам 295
7-7. Течение электропроводящего газа в поперечном электромагнитном поле 301

Глава восьмая
Элементы химической термодинамики

8-1. Химическое равновесие . . . 305
8-2. Максимальная полезная работа реакции 318
8-3. Растворы 320

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

РАБОЧИЕ ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Глава девятая
Термодинамический метод анализа циклов тепловых двигателей

9-1. Обратимые циклы 326
9-2. Анализ необратимых процессов и циклов 333
9-3. Термодинамический анализ циклов тепловых двигателей . . 344
9-4. Оптимизация цикла путем регенерации тепла 351
9-5. Сравнительный анализ циклов тепловых двигателей и теплосиловых установок 355

Глава десятая
Сжатие газов и паров

10-1. Основные понятия 357
10-2. Одноступенчатый компрессор 358
10-3. Многоступенчатый компрессор 366
10-4. Процессы сжатия газа в реальном компрессоре 371
10-5. Сжатие реальных газов и паров 373
10-6. Сжатие в эжекторе 374

Глава одиннадцатая
Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

11-1. Принцип действия поршневых двигателей внутреннего сгорания 376
11-2. Цикл с подводом тепла при постоянном объеме 377
11-3. Цикл с подводом тепла при постоянном давлении 383
11-4. Цикл со смешанным подводом тепла 386
11-5. Сравнение циклов поршневых двигателей 388

Глава двенадцатая
Циклы газотурбинных установок

12-1. Основные характеристики газотурбинных установок 389
12-2. Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном давлении 390
12-3. Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном объеме 404
12-4. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянных давлении и объеме 412
12-5. Газотурбинные установки, работающие по замкнутому циклу 413

Глава тринадцатая
Циклы реактивных двигателей

13-1. Основные характеристики реактивных двигателей . . . 414
13-2. Цикл реактивного двигателя, работающего на жидких окислителях 419
13-3. Цикл бескомпрессорного воздушно-реактивного двигателя 421
13-4. Компрессорные воздушно-реактивные двигатели . . . 424

Глава четырнадцатая
Циклы паросиловых установок

14-1. Введение 425
14-2. Теоретический цикл паросиловой установки 426
14-3. Термический к. п. д. цикла паросиловой установки . . . 430
14-4. Влияние параметров пара на термический к. п. д. цикла паросиловой установки . . . 436
14-5. Цикл паросиловой установки с промежуточным перегревом пара 440
14-6. Цикл паросиловой установки с паровой машиной . . . 443
14-7. Эффективный к. п. д. паросиловой установки 444
14-8. Регенеративные циклы паросиловых установок 451
14-9. Бинарные циклы 454
14-10. Теплофикационные установки 456
14-11. Требования к рабочему веществу паросиловых установок 457
14-12. Циклы парогазовых установок 461
14-13. Ядерные паросиловые установки 465

Глава пятнадцатая
Циклы холодильных машин

15-1. Холодильный цикл 468
15-2. Циклы воздушных холодильных машин 471
15-3. Циклы паровых компрессионных холодильных машин . . 478
15-4. Пароэжекторные холодильные машины 483
15-5. Абсорбционные холодильные машины 485

Глава шестнадцатая
Трансформация тепла

16-1. Коэффициент преобразования тепла 488
16-2. Термотрансформаторы . . . 489
16-3. Отопление при помощи теплового насоса 493
16-4. Циклы для совместного получения тепла и холода . . . 495

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная техника — это прежде всего техника больших скоростей, высоких и сверхвысоких давлений или, наоборот, предельно глубокого вакуума, техника высоких и сверхвысоких температур.

Среди разнообразных отраслей техники особое место занимает энергетика.

Решающая роль энергетики в развитии народного хозяйства страны превосходно определяется словами В. И. Ленина: «Коммунизм — это есть Советская власть плюс электрификация всей страны»[1].

Условия для осуществления широкой электрификации народного хозяйства Советского Союза были созданы после победы Великой Октябрьской социалистической революции.

Теоретическими основами теплотехники являются термодинамика и теплопередача. Изучение их должно предшествовать изучению специальных практических курсов — паровых котлов, паровых турбин, паровых машин, конденсационных устройств, двигателей внутреннего сгорания и т. д., так как нельзя усвоить особенности устройства и работы отдельных установок, не зная общих законов, которым подчиняются все происходящие в них процессы. Из этого следует, что круг подлежащих изучению вопросов, а следовательно, и содержание курса технической термодинамики должны быть органически увязаны с основными проблемами современной теплотехники и вытекать из последних.

Настоящее, четвертое по счету, издание курса «Техническая термодинамика» существенно отличается от предшествующего третьего издания.

Необходимость значительного обновления и переработки последнего издания была обусловлена прежде всего тем, что за последние годы появилось немало новых экспериментальных данных о термодинамических свойствах рабочих веществ, которые должны быть введены в современные курсы термодинамики. В связи с этим потребовалось пересмотреть и существенно дополнить разделы курса, посвященные рабочим веществам современной энергетики.

Однако необходимость обновления курса обусловливалась не только появлением нового экспериментального материала. Оно диктовалось также развитием теории, имевшим место в последние годы. Здесь прежде всего нужно отметить, что в термодинамической технической литературе утвердилось наряду с работоспособностью понятие эксергии; поэтому ряд вопросов целесообразно излагать, используя это новое понятие. В последнее двадцатилетие, далее, в физике были открыты состояния вещества с отрицательными абсолютными температурами, что необходимо учитывать при изложении второго начала термодинамики. За последние годы появились также новые данные, связанные с границами применимости второго начала термодинамики; поэтому изложение относящихся сюда разделов курса должно быть пополнено этими новыми соображениями (в частности, относящимися к космогонии).

[1] В. И. Ленин, Сочинения, т. XXVI, стр. 45—47.

Новые направления, без освещения которых невозможен учебник технической термодинамики, возникли и в самой энергетике. Сюда прежде всего относятся развитие парогазовых установок, использование углекислотных циклов, рабочие циклы атомных электростанций. В связи с проблемой прямого превращения тепла в электрическую энергию в магнитогидродинамических генераторах в разделе курса, посвященном течению газов, целесообразно рассматривать, хотя бы в упрощенной форме, течение электропроводящего газа по каналу в магнитном поле. Развитие и использование топливных элементов сказываются вполне естественно на изложении раздела химической термодинамики. Представляется также целесообразным рассмотрение вопросов поступательно-вращательного движения жидкостей и газов по трубам, так как практически довольно часто приходится встречаться с такими потоками (например, в холодильных установках, в теплообменных устройствах нового типа и т. п.).

Большое количество нового материала привело к определенному увеличению объема курса и, кроме того, вызвало некоторое изменение формы изложения и стиля книги: главы, посвященные основным законам термодинамики и их следствиям, построены аксиоматически (теорема — доказательство), что значительно больше соответствует учебному назначению книги.

Так же, как и в предисловии к предшествующему изданию, авторы считают необходимым повторить, что они далеки от мысли считать предлагаемую структуру курса вполне безупречной; сам факт переработки курса при каждом переиздании свидетельствует о не прекращающихся поисках, которые, естественно, будут производиться и далее.

Авторы

Часть первая

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ВВЕДЕНИЕ

1-1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает закономерности превращения энергии в различных физических, химических и других процессах и представляет собой в самом общем смысле науку об энергии и ее свойствах.

Исторически термодинамика возникла в результате изучения превращения теплоты в работу в паровых машинах.

Термодинамика — феноменологическая теория макроскопических процессов, сопровождающихся превращениями энергии. Как всякая феноменологическая теория, она исходит из даваемых опытом понятий и основывается на экспериментально установленных законах, получивших название начал термодинамики.

Первое начало термодинамики представляет собой приложение к тепловым явлениям всеобщего закона природы — закона сохранения и превращения энергии.

Второе начало термодинамики характеризует направление протекающих в окружающей нас природе макроскопических процессов и, отражая особенности только этих процессов, имеет более ограниченное значение по сравнению с первым началом.

Третье начало термодинамики позволяет однозначно определять важнейшую термодинамическую функцию состояния тела — энтропию; это начало имеет частное значение по сравнению со вторым и, тем более, первым началами термодинамики.

Слово «термодинамика» означает «движение тепла»; поэтому можно было бы думать, что термодинамика изучает прежде всего теплообмен между телами. Однако это не так; задача состоит в исследовании макроскопических свойств реальных тел в состоянии равновесия, а также процессов, происходящих с телами вследствие внешнего воздействия на них. Предметом изучения являются результаты этого воздействия, т. е. конечное состояние, достигаемое телом, произведенная работа и количество поглощенного телом тепла.

Термодинамическое исследование представляет собой логическое развитие применяемых к рассматриваемым явлениям основных законов термодинамики, из которых математическим путем выводятся относящиеся сюда закономерности.

В технической термодинамике законы термодинамики применяются к процессам взаимного превращения теплоты и работы. Основная задача технической термодинамики заключается в обосновании теории тепловых двигателей и тепловых машин.

1-2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

ТЕПЛО И РАБОТА

Как показывает опыт, различные тела, взаимодействуя передают друг другу некоторое количество энергии; при этом соответственно изменяется состояние каждого из взаимодействующих тел. Передача энергии от одного тела к другому может осуществляться двумя способами.

Первый способ передачи энергии хорошо известен из механики и состоит в совершении работы одним телом над другими. В этом случае увеличение энергии тела равно работе L, произведенной над ним вторым телом. Принято считать, что работа, произведенная рассматриваемым телом, положительна, а работа, совершенная над телом (т. е. полученная им), отрицательна. Единицей работы в Международной системе единиц является джоуль, в системе СГС — эрг.

Один джоуль равняется работе силы F в один ньютон на пути, равном одному метру: 1 *дж*=1 *н·м*=1 *кг·м²/сек²*.

Передача энергии телу путем совершения над ним работы всегда связана с изменением внешних условий, в которых находится тело, например с изменением внешнего давления на тело или его объема и, в частности, с перемещением тела как целого или отдельных его частей.

Второй способ передачи энергии не связан с совершением работы одним телом над другим и состоит в переходе энергии от более нагретого тела к менее нагретому.

Энергия, которая передается данному телу от более нагретого тела в результате теплового контакта между ними, без того, чтобы внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело, изменялись и, следовательно, производилась работа одного тела над другим, называется **теплом**. Другими словами, тепло есть та энергия, которую получает тело от другого, имеющего более высокую температуру тела, когда работа не производится; поглощение тепла однородным телом при неизменных внешних условиях сопровождается повышением температуры тела.

Количество тепла принято обозначать через Q, причем тепло, полученное, т. е. поглощенное данным телом, считается положительным, а тепло, отданное телом, — отрицательным. В качестве единицы количества тепла принята единица энергии Международной системы единиц — **джоуль**, а также **килокалория** (1 *ккал*=$4{,}1868 \cdot 10^3$ *дж*).

Таблица 1-1

Единицы измерения энергии и мощности

Наименование величины	Единица измерения: наименование	Единица измерения: система единиц	обозначение: русское	обозначение: международное	Соотношение с единицей СИ
Энергия (работа, количество тепла)	Джоуль	СИ	*дж*	*J*	
	Эрг	СГС	*эрг*	*erg*	$1 \cdot 10^{-7}$ *дж*
	Калория	Внесистемная единица	*кал*	*cal*	4,1868 *дж*
	Киловатт-час	То же	*квт·ч*	*kw·h*	$3{,}6 \cdot 10^6$ *дж*
	Электрон-вольт	» »	*эв*	*eV*	$1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ *дж*
Мощность, поток энергии	Ватт	СИ	*вт*	*W*	
	Эрг в секунду	СГС	*эрг/сек*	*erg/s*	$1 \cdot 10^{-7}$ *вт*
	Лошадиная сила	Внесистемная единица	*л. с.*	—	735,499 *вт*
	Калория в секунду	То же	*кал/сек*	*cal/s*	4,1868 *вт*
	Калория в час	» »	*ккал/ч*	*kcal/h*	1,163 *вт*

В табл. 1-1 приводятся основные единицы измерения энергии и мощности.

В самом общем случае взаимодействующие тела́ одновременно и совершают работу, и отдают (или получают) тепло.

Количество произведенной телом работы и количество полученного телом тепла зависят от внешних условий, в которых осуществляется изменение состояния тела, т. е. от характера процесса, или, другими словами, от пути, по которому происходит переход тела из начального состояния в конечное.

С точки зрения кинетической теории материи тепло связано с движением частиц, из которых состоит всякое реальное тело, и представляет собой микрофизическую форму передачи энергии от одного тела к другому либо путем непосредственного молекулярного взаимодействия, т. е. через обмен энергией между хаотически движущимися частицами обоих тел, либо путем излучения энергии одним телом и поглощения излученной энергии другим телом. Работа в отличие от тепла представляет собой макрофизически упорядоченную форму передачи энергии путем взаимного механического воздействия тел. В этом и заключается качественное различие понятий «работа» и «тепло».

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Объектом изучения термодинамики являются различные термодинамические системы.

Термодинамической системой называют совокупность материальных тел, находящихся в механическом и тепловом взаимодействии; к числу этих тел относится и окружающая (внешняя) среда. В дальнейшем под последней часто — особенно при рассмотрении тепловых двигателей — разумеется окружающая атмосфера. В частных случаях некоторые из тел могут выступать в роли источников или объектов работы, а другие — в роли источников тепла.

Термодинамическую систему, которая не может обмениваться теплом с окружающей средой, называют теплоизолированной или адиабатически изолированной системой. Примером теплоизолированной системы является газ, находящийся в сосуде, стенки которого покрыты идеальной тепловой изоляцией, делающей невозможным теплообмен между заключенным в сосуде газом и окружающими телами. Такую идеальную теплоизолирующую оболочку называют адиабатической оболочкой.

Всякую систему, заключенную в адиабатическую и абсолютно жесткую оболочку, которая делает невозможным как тепловое, так и механическое взаимодействие с окружающей средой, называют замкнутой или изолированной.

Систему, состоящую из одной фазы вещества (одного или нескольких), называют гомогенной. В соответствии с тремя видами агрегатного состояния вещества различают газообразную, жидкую и твердую (кристаллическую) фазы.

Система, имеющая во всех своих частях одинаковые свойства, называется однородной.

Система, которая состоит из нескольких различных гомогенных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела, называется гетерогенной.

Состояние системы определяет различные физические свойства ее. Макроскопические величины, характеризующие эти свойства, могут быть интенсивными и экстенсивными. Первые не зависят от массы системы (например, температура), вторые, которые называются также аддитивными, пропорциональны общей массе тела.

Макроскопические величины, характеризующие состояние системы в целом, называются термодинамическими параметрами. Само термодинамическое состояние системы полностью характеризуется совокупностью ограниченного числа термодинамических параметров. Параметры, выбранные в качестве определяющих состояние системы, называют независимыми; все другие термодинамические параметры или свойства системы могут быть выражены через эти независимые переменные и являются в указанном смысле зависимыми переменными.

Термодинамические параметры подразделяются на внешние (т. е. описывающие внешние воздействия на систему и являющиеся характеристиками внешних по отношению к рассматриваемой системе тел) и внутренние (описывающие внутреннее состояние системы при заданных внешних параметрах).

Из совокупности большого числа термодинамических параметров особо должны быть выделены те, при помощи которых описываются процессы взаимного превращения тепла и работы; они получили название термических параметров.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

К числу основных термических параметров относятся температура, давление и удельный объем тела.

Температура тела. К понятию температуры приходят, рассматривая переход тепла от одного тела к другому.

Температура определяет направление перехода тепла. Если температура первого тела t_1 выше, чем температура второго тела t_2, то тепло переходит от первого тела ко второму. Если перехода тепла между двумя телами не происходит, то температура обоих тел одинакова, т. е. $t_1=t_2$. Температура, таким образом, выступает перед наблюдателем в качестве меры нагретости тела.

Более глубокое понимание температуры вытекает из анализа того факта, что при равенстве температур не может быть самопроизвольного перехода тепла, и следовательно, тела находятся в тепловом равновесии. Из этого следует, что температура представляет собой самый общий термодинамический параметр, определяющий тепловое состояние тел; в соответствии с приведенной выше классификацией температура относится к числу внутренних интенсивных параметров.

Численная величина температуры может быть измерена при помощи различных термодинамических устройств (термометров); принцип устройства их основан на зависимости от температуры какого-либо из свойств вещества, например: теплового расширения, давления насыщенного пара, давления вещества в газообразном состоянии при постоянном объеме или, наоборот, объема его при постоянном давлении, электрического сопротивления, контактной э. д. с., теплового излучения и др. Применение термометров основывается на том факте, что два соприкасающихся тела через некоторое время приходят к состоянию теплового равновесия и принимают одинаковую температуру.

Численный отсчет температуры производится по шкале температур. Шкала температур устанавливается путем деления разности показаний термометра в двух произвольно выбранных постоянных температурных точках на некоторое число равных частей, называемых градусами. Для измерения температур, более высоких или более низких, чем выбранные температурные точки, наносят с обеих сторон шкалы добавочные деления той же величины. Так как выбор постоянных температурных точек и цены деления шкалы является произвольным, то может иметься множество различных шкал температуры.

Температура тела, измеряемая по одной из подобных температурных шкал, будет зависеть от свойств применяемого термометрического вещества. Поэтому она называется эмпирической температурой в отличие от так называемой абсолютной температуры, обозначаемой через T, к понятию которой приводит кинетическая теория материи.

В кинетической теории материи доказывается, что между средней кинетической энергией поступательного движения молекулы и абсолютной температурой тела имеется прямая связь, а именно: приходящаяся в среднем на одну степень поступательного (или вращательного) движения молекулы кинетическая энергия составляет $^1/_2\ kT$, т. е.

$$T = m\bar{w}^2/3k, \tag{1-1}$$

где m — масса молекулы;

$\bar{w}$ — средняя скорость поступательного движения молекул[1];

k — константа Больцмана, равна $1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ *дж/град.*

Из определения абсолютной температуры T следует, что при температуре абсолютного нуля ($T=0$) тепловое движение молекул прекращается.

Кроме абсолютной температуры, имеется еще термодинамическая температура; она, как это будет показано в главе, посвященной второму началу термодинамики, тождественна с абсолютной температурой.

Абсолютная температура тела может быть измерена при помощи газового термометра, в котором в качестве термометрического вещества взят предельно разреженный или идеальный газ.

Из уравнения (1-1), которое представляет собой определение абсолютной температуры, видно, что температура является статистической величиной, характеризующей свойства совокупности большого числа частиц; для отдельных частиц или небольшого числа их температура смысла не имеет.

Существуют две температурные шкалы: термодинамическая температурная шкала и Международная практическая шкала 1948 г.

Единицами измерения температуры в термодинамической шкале являются градус Кельвина °К и градус Цельсия термодинамический °С (терм.); в Международной практической температурной шкале — градус Цельсия международный °С (межд. 1948) и градус Кельвина международный °К (межд. 1948).

Температура в термодинамической шкале обозначается T °К, а в Международной практической шкале t° С (градусы Цельсия)[2].

Связь между указанными шкалами устанавливается следующим соотношением:

$$T\,°\text{K} = t°\,\text{C} + 273{,}15,$$

из которого следует, что абсолютный нуль температуры равен —273,15° С.

---

[1] Молекулы движутся с различными скоростями. В газе, например, имеются очень быстрые и, наоборот, очень медленные молекулы; однако число тех и других весьма невелико. Подавляющее число молекул обладает скоростью, близкой к средней $\bar{w} = \frac{\Sigma w_i N_i}{N}$, где N_i — число молекул, имеющих скорость w_i, а N — общее число молекул. Отклонение скорости молекул от средней, т. е. разность $w - \bar{w}$, называют флуктуацией скорости. С течением времени скорость каждой из молекул изменяется, но число молекул, обладающих данной величиной скорости, остается тем же, если только состояние тел не меняется.

[2] Термодинамическая и Международная практическая шкалы температур очень мало различаются. В случаях практических измерений для сокращения индексы «(межд. 1948)» и «(терм.)» могут быть опущены.

Международная практическая температурная шкала основывается на шести воспроизводимых температурах, называемых первичными постоянными точками, которым присвоены числовые значения. Эти точки соответствуют состояниям фазового равновесия при давлении 101 325 *н/м²* (760 *мм рт. ст.*), т. е. при нормальном атмосферном давлении (за исключением тройной точки воды) [1].

Таблица 1-2

Первичные постоянные точки Международной практической температурной шкалы

Название первичной постоянной точки	Температура t, °C
Точка кипения кислорода . .	—182,97
Тройная точка воды	0,01
Точка кипения воды	100,00
Точка кипения серы	444,6
Точка затвердевания серебра	960,8
Точка затвердевания золота	1 063

Давление. Давление численно равно силе, действующей на единицу площади поверхности тела перпендикулярно последней. Давление измеряется в ньютонах на квадратный метр (*н/м²*), барах (*бар*), миллиметрах ртутного и водяного столбов.

Числовые соотношения между различными единицами давления приводятся в табл. 1-3.

Таблица 1-3

Соотношение между единицами измерения давления

Наименование единиц	Система единиц	Обозначение		Соотношение
		русское	международное	
Ньютон на квадратный метр	СИ	*н/м²*	*N/m²*	
Дина на квадратный сантиметр	СГС	*дин/см²*	*dyn/cm²*	0,1 *н/м²*
Бар	Внесистемная единица	*бар*	*bar*	$1\cdot10^5$ *н/м²*
Миллиметр ртутного столба	То же	*мм рт. ст.*	*mm* Hg	133,322 *н/м²*
Миллиметр водяного столба	» »	*мм вод. ст.*	*mm* H_2O	9,80665 *н/м²*

Примечание. 1 *н/м²*$=1,01972\cdot10^{-5}$ *ат* (*кгс/см²*); 760 *мм рт. ст.*=1 *атм.*

Различают барометрическое или атмосферное давление $p_б$, абсолютное давление $p_а$ и разрежение $p_р$. Разность между абсолютным давлением $p_а$ и барометрическим давлением $p_б$ называется избыточным давлением:

$$p_{изб}=p_а-p_б.$$

В том случае, когда $p_а$ меньше $p_б$, разность $p_б$ и $p_а$ представляет собой разрежение или вакуум:

$$p_р=p_б-p_а.$$

Давление измеряется при помощи манометров, барометров и вакуумметров, устройство которых обычно основывается на уравновешивании усилий, передающихся от тела, давление которого измеряется весом столба жидкости или деформацией различного рода пружин, а также нагрузкой на поршень.

[1] Тройная точка — равновесное состояние, в котором вещество находится одновременно во всех трех фазах. Подробнее см. § 4-4.

Кинетическая теория материи связывает давление p находящегося в равновесии тела, например газа или жидкости, непосредственно со средней кинетической энергией $m\overline{w}^2/2$ поступательного движения молекул тела и средним числом их n в единице объема, т. е. рассматривает p как статистическую величину. Согласно этой теории давление p является результатом ударов молекул об ограничивающие тело поверхности и равняется:

$$p = \alpha \frac{nm\overline{w}^2}{3},$$

или же на основании уравнения (1-1)

$$p = \alpha nkT. \tag{1-2}$$

Таким образом, давление p будет тем больше, чем выше абсолютная температура тела T и чем больше число молекул n в единице объема, или молекулярная плотность тела.

В однородных жидких и газообразных телах молекулярная плотность n одинакова во всех частях тела и равна N/V, где N — общее число молекул в теле, а V — объем, занимаемый телом.

Подставив в выражение для p значение $n=N/V$, получим:

$$p = \alpha \frac{kNT}{V}. \tag{1-3}$$

Коэффициент α, называемый коэффициентом сжимаемости, различен для разных веществ. Он зависит от действительных размеров молекул и действующих между ними сил притяжения и поэтому является функцией температуры T и плотности; точное выражение этой функции в настоящее время известно лишь для газообразного состояния вещества.

Уравнение (1-3) в принципе справедливо как для газообразного, так и для жидкого состояний вещества. Для газов коэффициент α при достаточно малых плотностях принимает значения, близкие к единице.

Если предположить, что молекулы газа имеют исчезающе малые геометрические размеры, т. е. являются материальными точками, и что между ними не действуют силы притяжения, то коэффициент α будет точно равен единице; при этом

$$p = \frac{kNT}{V}. \tag{1-4}$$

Удельный объем. Удельный объем v представляет собой объем единицы массы, т. е. 1 *кг* данного вещества.

Между удельным объемом v вещества и его плотностью ρ (равной массе 1 $м^3$ данного вещества) существует следующее очевидное соотношение:

$$v = \frac{1}{\rho}.$$

В одном киломоле любого вещества (т. е. в μ *кг* его, где через μ обозначена относительная молекулярная масса) содержится одно и то же число молекул, равное произведению числа Авогадро $N_A = 6{,}0228 \cdot 10^{23}$ на 10^3.

В 1 $м^3$, или, что то же самое, в ρ $кг/м^3$, вещества заключается ρ/μ киломолей и, следовательно, содержится $\frac{\rho}{\mu} N_A \cdot 10^3$ молекул. Таким образом, число молекул в единице объема определяется формулой

$$n = \frac{N_A \cdot 10^3}{\mu v}.$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Если состояние термодинамической системы не меняется с течением времени, т. е. если свойства системы, сравниваемые в два различных момента времени, одинаковы, то говорят, что система находится в термодинамическом равновесии или просто в равновесии.

В системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, передача тепла от одних частей системы к другим или к окружающей среде и механическое перемещение отдельных частей системы отсутствуют, т. е. имеет место тепловое и механическое равновесие. Из этого следует, что состояние термодинамического равновесия неизолированной системы, взаимодействующей с окружающей средой, однозначно определяется заданием внешних условий и температуры окружающей среды. Любая система, находящаяся в неизменных внешних условиях, рано или поздно приходит к состоянию термодинамического равновесия, каково бы ни было начальное состояние ее; самопроизвольно выйти из состояния равновесия система не может (принцип самоненарушимости термодинамического равновесия).

1-3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Термодинамика устанавливает ряд общих закономерностей, касающихся макроскопических свойств реальных тел.

Важное значение имеет утверждение термодинамики о том, что равновесное состояние термодинамической системы, а следовательно, и значения макроскопических свойств системы в состоянии равновесия вполне определяются ее внешними параметрами и температурой.

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОГО ТЕЛА

Одна из закономерностей в поведении реальных тел следующая: состояние всякого находящегося в равновесии однородного тела[1] определяется всего лишь двумя независимыми параметрами (в качестве которых можно выбрать любую пару термических параметров, например удельный объем v и температуру тела T, или давление p и температуру T и т. д.); все макроскопические или термодинамические величины, характеризующие равновесное состояние однородного тела, могут быть представлены как функции этих двух параметров.

В качестве независимого параметра состояния можно выбирать не только удельный объем тела v, но и его молярный объем $V_\mu = \mu v = \frac{G}{M} v$, равный объему одного киломоля, или весь объем $V = Gv$, занимаемый телом, потому что при $G = \text{const}$ v и V или V_μ различаются только постоянным множителем (здесь: G — масса тела, *кг*; $M = G/\mu$ — число киломолей в данном количестве вещества).

Таким образом, давление однородного тела p в состоянии равновесия может быть представлено в виде некоторой функции f температуры T и объема тела — удельного v, молярного V_μ или общего V.

Уравнение

$$f(p, T, V) = 0, \qquad (1\text{-}5)$$

связывающее значения давления p, температуры T и объема V данного однородного тела в состоянии равновесия, называется термическим уравнением состояния тела.

---

[1] При этом предполагается, что никакого внешнего поля сил, действующих на тело, нет, так как в противном случае тело не могло бы иметь повсюду одинаковую плотность.

Форма уравнения состояния, т. е. вид функции $f(p, T, V)$, определяется из опыта или устанавливается теоретически на основе кинетической теории материи.

Зависимость между параметрами p, T и V для данного однородного тела в состоянии равновесия можно изобразить графически, выполнив соответствующие уравнению (1-5) построения в пространстве координат. В этом трехмерном термодинамическом пространстве уравнение состояния каждого тела характеризуется некоторой поверхностью, называемой термодинамической поверхностью данного тела. Каждая из точек на этой поверхности представляет собой равновесное состояние рассматриваемого тела.

Идеальный газ. В идеальном газе силы межмолекулярного взаимодействия отсутствуют, а сами молекулы рассматриваются как материальные точки. В этом случае уравнение состояния для 1 *кмоль* газа имеет согласно (1-4) вид:

$$p = kN_A \cdot 10^3 \frac{T}{V_\mu}. \qquad (1\text{-}6)$$

Произведение из константы Больцмана k на число молекул в 1 *кмоль* вещества, равное числу Авогадро N_A, умноженному на 10^3, называется универсальной газовой постоянной и обозначается через R_μ:

$$R_\mu = kN_A \cdot 10^3.$$

Численное значение универсальной газовой постоянной равно:

$$R_\mu = 1{,}3805 \cdot 10^{-23} \cdot 6{,}0228 \cdot 10^{23} \cdot 10^3 = 8\,314 \text{ дж/кмоль·град}.$$

Величину R *дж/кг·град*, равную универсальной газовой постоянной R_μ, поделенной на массу μ *кг* одного киломоля вещества, численно равную его молекулярной массе, называют газовой постоянной для 1 *кг* данного вещества.

Значения газовой постоянной $R = R_\mu/\mu$ для различных веществ приводятся в табл. 1-4.

Таблица 1-4

Значения газовой постоянной для различных веществ

Вещество	Химическая формула	Молекулярная масса	Газовая постоянная, *дж/кг·град*
Водород	H_2	2,016	4124,3
Гелий	He	4,003	2077,2
Метан	CH_4	16,043	518,3
Аммиак	NH_3	17,031	488,2
Вода	H_2O	18,015	461,5
Азот	N_2	28,013	296,8
Окись углерода	CO	28,011	296,8
Воздух	—	28,97	287,0
Кислород	O_2	32,000	259,8
Двуокись углерода	CO_2	44,010	189,9

Введя в (1-6) значение универсальной газовой постоянной, получим:

$$pV_\mu = R_\mu T, \qquad (1\text{-}7)$$

где p — давление, *н/м²*;

V_μ — объем 1 *кмоль* газа, *м³/кмоль*;

R_μ — универсальная газовая постоянная, *дж/кмоль·град*;

T — абсолютная температура, °K.

Выражение (1-7) называется **уравнением Клапейрона — Менделеева** для идеального газа.

После деления (1-7) на величину μ получается уравнение состояния для 1 *кг* идеального газа:

$$pv = RT, \qquad (1\text{-}8)$$

которое известно под названием **уравнения Клапейрона**.

Для массы G *кг* газа уравнение состояния записывается (учитывая, что $V = Gv$) как

$$pV = GRT. \qquad (1\text{-}9)$$

Термодинамическая поверхность для идеального газа изображена на рис. 1-1.

Если имеется смесь нескольких идеальных газов, то вследствие отсутствия силового взаимодействия между их молекулами каждый из газов ведет себя в смеси так, как будто другие газы не присутствуют в ней. Поэтому давление p_i каждого из составляющих смесь газов будет равно тому давлению, которое имел бы этот газ, если бы он находился в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси, т. е.

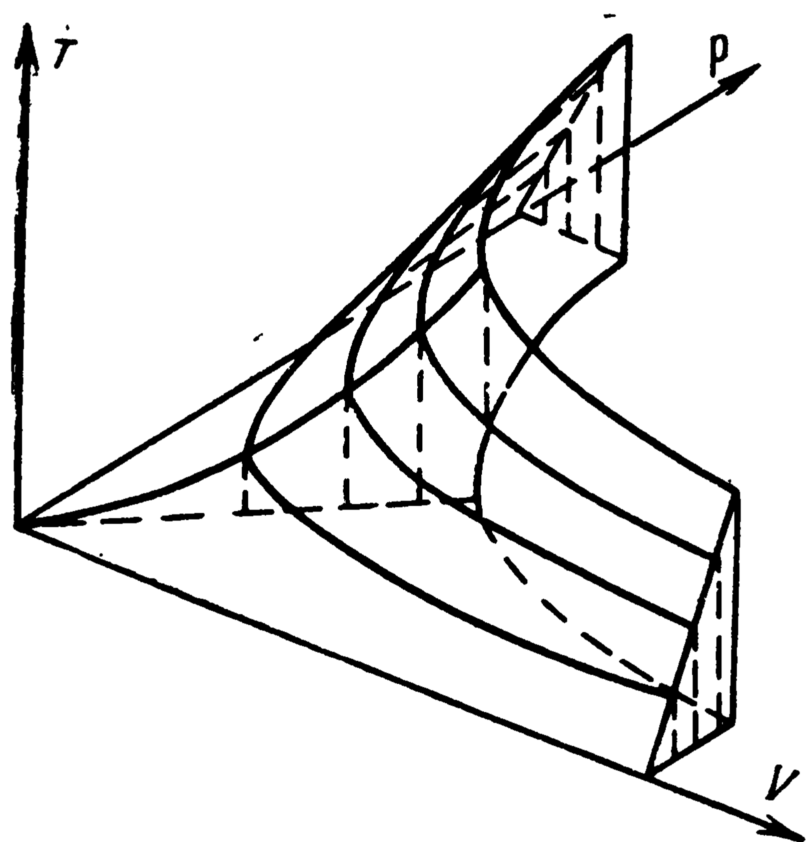


Рис. 1-1.

$$p_i = G_i R_i \frac{T}{V}. \qquad (1\text{-}10)$$

Давление p_i называется **парциальным** давлением данного (т. е. i-го) газа; V — общий объем, занимаемый смесью газов, а T — абсолютная температура смеси.

Общее давление смеси идеальных газов равняется сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих смесь (**закон Дальтона**):

$$p = \Sigma p_i. \qquad (1\text{-}11)$$

Реальный газ. Молекулы газов в действительности имеют конечные, хотя и весьма малые, геометрические размеры и взаимно притягиваются (либо отталкиваются) с силами, тем бо́льшими, чем меньше среднее расстояние между молекулами, т. е. чем меньше удельный объем газа. На рис. 1-2 изображена зависимость потенциальной энергии $u_{пот}$ взаимодействия двух молекул от расстояния r между центрами молекул; сила, действующая на каждую из молекул, равна производной от $u_{пот}$ по r, взятой с обратным знаком. При очень малых расстояниях между молекулами развиваются огромные силы отталкивания, вследствие чего объем газа не может быть уменьшен ниже некоторого предела, зависящего от собственного объема всех молекул газа и обозначаемого для 1 *кг* газа через b.

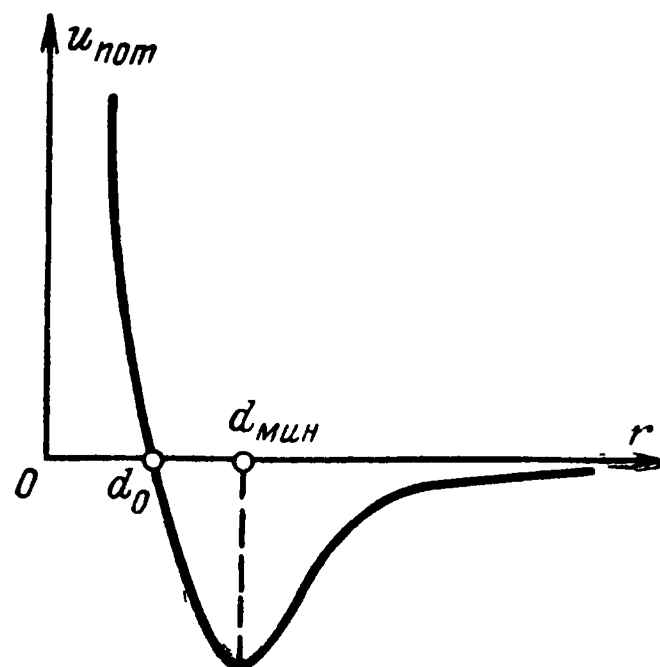


Рис. 1-2.

Из-за молекулярного взаимодействия свойства реальных газов отклоняются от идеальных; поэтому уравнение Клапейрона — Менделеева применимо к реальным газам лишь при большом разрежении, или, что то же самое, малой плотности их.

Силы взаимного притяжения препятствуют разлетанию молекул газа и, следовательно, действуют в том же направлении, что и внешнее давление p, удерживающее газ в данном объеме. Чтобы учесть действие этих сил, достаточно прибавить к внешнему давлению p некоторый добавочный член, который называется **внутренним** или **молекулярным** давлением и обозначается $p_{мол}$. Поскольку суммарная сила молекулярного притяжения каких-либо двух малых частей газа пропорциональна произведению чисел молекул в каждой из этих частей, т. е. квадрату плотности, молекулярное давление оказывается обратно пропорциональным квадрату удельного объема газа и приближенно равно:

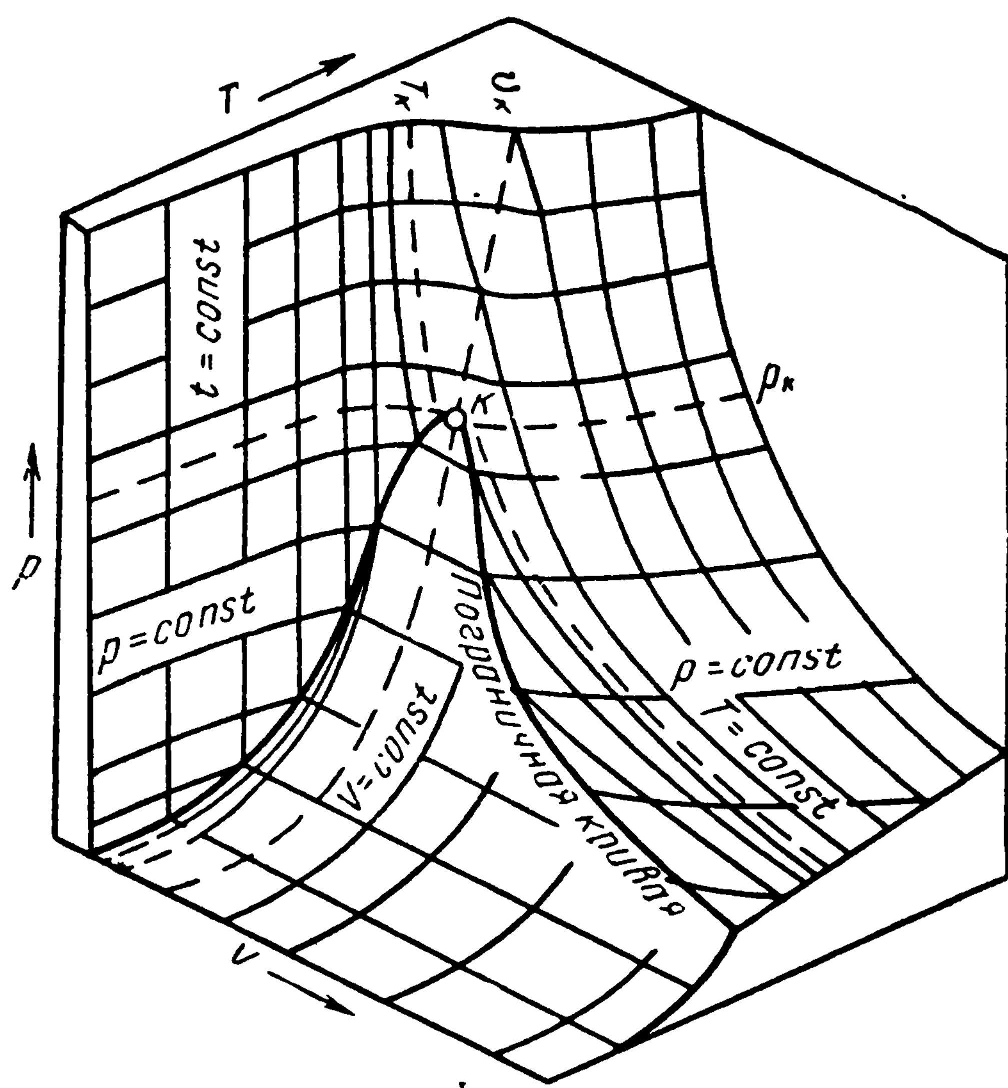


Рис. 1-3.

$$p_{мол} = \frac{a}{v^2},$$

где a — некоторый коэффициент.

Чтобы получить уравнение состояния реального газа, необходимо в уравнение Клапейрона, которое исходит из вполне правильных представлений о хаотическом тепловом движении молекул в газе, но не учитывает действующих между молекулами сил, ввести поправку на взаимодействие молекул. Эта поправка должна состоять в замене внешнего давления p суммой внешнего и молекулярного давлений $p + p_{мол}$ и объема v, занимаемого газом, свободным объемом $v - b$. Результат будет тем более точным, чем точнее определены значения b и $p_{мол}$. В простейшем случае, когда b считается постоянной величиной, а $p_{мол}$ принимается равным a/v^2, получается следующее уравнение для 1 *кг* газа:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \qquad (1\text{-}12)$$

Величины a и b, входящие в это уравнение, рассматриваются как некоторые константы, зависящие от природы вещества. Они вычисляются по формулам:

$$a = \frac{27R^2}{64} \cdot \frac{T_к^2}{p_к}; \quad b = \frac{R}{8} \cdot \frac{T_к}{p_к}, \qquad (1\text{-}13)$$

где $p_к$ — критическое давление данного вещества, а $T_к$ — абсолютная критическая температура его.

Критическая температура и критическое давление имеют простой физический смысл: взаимные превращения жидкой и газообразной фаз возможны лишь при условиях $T < T_к$; $p < p_к$.

Критическое давление, температура и объем $p_к$, $T_к$, $v_к$ представляют собой значения этих параметров в критической точке вещества; критическая точка определяется условиями $(\partial p/\partial v)_T = 0$; $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$.

Критические параметры являются важными термодинамическими характеристиками вещества, выражающими в обобщенной количественной форме эффект действия молекулярных сил.

Уравнение (1-12) называется **уравнением Ван-дер-Ваальса** для реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса более точно, чем уравнение Клапейрона — Менделеева, однако и оно является приближенным и применимо лишь в ограниченной области состояний.

Термодинамическая поверхность, описывающая действительные свойства реального газа, представлена на рис. 1-3.

С целью усовершенствования уравнения Ван-дер-Ваальса и повышения его точности были предложены различные поправки к нему, в результате чего был получен ряд новых уравнений состояния. Некоторые из этих уравнений оказались настолько точными (в пределах определенной области состояний), что они были использованы для составления таблиц термодинамических свойств ряда веществ. Наиболее известны следующие уравнения состояния газа:

Уравнение Бертло

$$\left(p+\frac{a}{Tv^2}\right)(v-b)=RT;$$

уравнение Дитеричи

$$p(v-b)=RTe^{-C/RTv};$$

уравнение Битти — Бриджмена

$$p=\frac{RT(1-\varepsilon)}{v^2}(v+B)-\frac{A}{v^2},$$

где

$$A=A_0\left(1-\frac{a}{v}\right);\quad B=B_0\left(1-\frac{b}{v}\right);\quad \varepsilon=\frac{C}{vT^3};$$

уравнение Каммерлинга — Оннеса

$$pv=RT+\frac{B_2}{v}+\frac{B_3}{v^2}+\dots,$$

где B_2, B_3 ... — второй, третий и последующие коэффициенты (называемые вириальными коэффициентами) — являются функциями температуры.

1-4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Если изменяются внешние условия, в которых находится термодинамическая система[1], то будет изменяться и состояние системы, так что внутренние термодинамические параметры, характеризующие состояние системы, будут иметь в разные моменты времени различные значения. Последовательность изменений состояния системы образует **термодинамический процесс**.

Всякий процесс изменения состояния тела представляет собой отклонение от состояния равновесия. Нарушение равновесия приводит к возникновению внутри тела процессов, противодействующих отклонению от состояния равновесия. Этими внутренними процессами, компенсирующими нарушение равновесия и восстанавливающими его, являются элементарные процессы обмена энергией при столкновении молекул.

[1] При этом предполагается, что система не изолирована от окружающей среды.

Рассмотрим, например, что происходит в газе, находящемся в цилиндре под поршнем, при смещении последнего, т. е. при изменении объема газа. Движение поршня сопровождается совершением работы за счет энергии прилегающих к поршню слоев газа.

При расширении газа, когда поршень перемещается вверх, ближайшие к поршню молекулы газа отдают часть своей кинетической энергии поршню, а при движении поршня вниз, наоборот, получают некоторую избыточную кинетическую энергию по сравнению с молекулами внутренних слоев. Вследствие этого в слое газа под движущимся поршнем кинетическая энергия молекул, а следовательно, и температура и давление, а также плотность газа будут иметь иные значения, чем внутри цилиндра, т. е. газ окажется неоднородным. Возникновение неоднородности вызовет внутри газа поток энергии в таком направлении, при котором эта неоднородность уменьшается. Действительно, молекулы газа постоянно сталкиваются, причем каждые две сталкивающиеся молекулы в результате соударения обмениваются кинетическими энергиями. Благодаря соударениям молекул, находящихся под движущимся вверх поршнем, с молекулами более глубоких слоев, обладающими большей энергией, энергия первых молекул будет возрастать. Наоборот, молекулы, находящиеся под движущимся вниз поршнем, будут при столкновении передавать избыточную энергию другим молекулам, в результате чего подводимая от поршня к газу энергия будет постепенно распределяться между всеми молекулами газа.

Для того чтобы процесс выравнивания энергий успел произойти и тело, выведенное из состояния равновесия, снова вернулось к нему, необходимо некоторое время, являющееся характерным для данного процесса и называемое **временем релаксации**. Если поршень движется настолько медленно, что время, в течение которого он перемещается на заметную величину, велико по сравнению со временем, необходимым для выравнивания энергий молекул, т. е. со временем релаксации, то нарушения однородности внутри газа будут исчезающе малы и газ, несмотря на перемещение поршня и изменение объема, будет практически находиться в состоянии равновесия.

Аналогичным образом происходит выравнивание энергий молекул при нагревании газа. Если последнее происходит достаточно медленно, то возникающие неоднородности будут успевать рассеиваться, вследствие чего газ в течение всего процесса будет находиться в состоянии, почти не отличающемся от состояния равновесия.

Интересно отметить, что в то время как превращение энергии поступательного движения молекул в энергию вращательного движения и обратно при столкновении молекул происходит весьма быстро, превращение энергии поступательного или вращательного движения в колебательную осуществляется сравнительно медленно. Вообще все процессы обмена энергией, в которых участвуют колебательные степени свободы движения молекул, требуют для своего осуществления сравнительно большого времени. Поэтому при быстрых процессах распределение энергии колебаний молекул будет иным, чем при медленных, т. е. будет отличаться от равновесного.

Из всего сказанного выше следует, что термодинамическое равновесие является динамическим, т. е. результатом двух происходящих во взаимно противоположных направлениях процессов. Равенство скоростей прямого процесса (отклонения) и вызванного им обратного процесса (выравнивания) и означает состояние термодинамического равновесия, которое в самом общем виде должно рассматриваться как особый случай теплового движения.

Процесс, протекающий настолько медленно (квазистатически), что в системе в каждый момент времени успевает установиться практически равновесное (т. е. очень близкое к равновесию) состояние, представляет собой **квазиравновесный процесс**. Степень приближения этого процесса к строго равновесному процессу будет тем больше, чем меньше скорость изменения состояния системы. В пределе мы приходим к **бесконечно медленному** процессу, который является вполне **равновесным** и представляет собой совокупность последовательно проходимых системой состояний равновесия. Если состояние системы в каждый момент времени не является состоянием равновесия, то такой процесс изменения состояния называется **неравновесным**. В неравновесном состоянии внутренние параметры системы вообще не определяются однозначно внешними условиями; поэтому для характеристики неравновесного состояния нужно в отличие от равновесного состояния, помимо внешних условий, задавать еще один или несколько внутренних параметров (например, распределение плотности).

Особенности характера каждого из процессов изменения состояния тела определяются теми конкретными физическими условиями, в которых протекает данный процесс.

Простейшими процессами являются: изотермический процесс, характеризующийся постоянством температуры тела во время процесса (T=const); изобарический процесс, протекающий в условиях постоянного давления на тело (p=const); изохорический процесс, при котором объем тела остается в течение всего процесса неизменным (V=const); адиабатический процесс, когда тело помещено в теплоизолирующую оболочку, не допускающую теплообмена между телом и окружающей средой.

В общем виде термодинамический процесс характеризуется условием X=const, где X — один из внешних или внутренних параметров системы или некоторая функция их.

Среди различных термодинамических процессов особый интерес представляют так называемые замкнутые или круговые процессы, при которых система, пройдя через ряд последовательных состояний, возвращается к исходному или начальному состоянию. Круговой процесс называют также циклом.

Равновесные процессы изменения тела допускают непосредственное графическое изображение.

В самом деле, всякий равновесный процесс изменения состояния тела представляет собой совокупность последовательно проходимых телом состояний равновесия, и поэтому в любой момент времени термодинамические параметры, в частности термические параметры тела p, T и V, имеют вполне определенные значения, равные значениям их в состоянии равновесия. Благодаря этому каждое из состояний тела в равновесном процессе может быть изображено в термодинамическом пространстве в виде точки с координатами, равными значениям давления, температуры и объема тела в данный момент. Совокупность этих точек образует в термодинамическом пространстве непрерывную линию, которая и представляет собой графическое изображение равновесного процесса; вид этой линии зависит от закона, по которому происходит изменение состояния тела.

Неравновесные, в частности быстро протекающие, процессы, при которых термические параметры тела (все или некоторые) различны в разных частях тела и поэтому не имеют определенного для всего тела в целом значения, графически изображаться в виде линии в пространстве p—T—V не могут. Условно эти процессы изображают иногда пунктирной кривой.

1-5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАБОТЫ И ТЕПЛОТЫ ПРОЦЕССА

РАБОТА ПРОЦЕССА

Если бесконечно малое расширение системы происходит во внешней среде, находящейся повсюду под одним и тем же давлением p', то увеличение объема системы V на величину dV сопровождается элементарной работой $dL=p'dV$, совершаемой системой над окружающей средой и называемой работой изменения объема. (Работу изменения объема обычно называют также механической работой.)

При равновесном процессе давление внешней среды равно давлению тела: $p'=p$, так что выражение для dL в этом случае может быть переписано в следующей форме:

$$dL=pdV.$$

Работа L, совершаемая системой при конечном (а не бесконечно

малом) изменении объема ее от значения V_1 до значения V_2 равняется:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p'\,dV, \qquad (1\text{-}14)$$

где интеграл берется по пути перехода системы из начального в конечное состояние, т. е. по всем состояниям системы в процессе *1—2*.

Соответственно при равновесном процессе работа L, совершаемая системой, будет:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV. \qquad (1\text{-}15)$$

Работа L зависит от пути, по которому система из состояния *1* переходит в состояние *2*, т. е. является функцией процесса, а не состояния. Это ясно видно, в частности, из выражения для работы равновесного процесса, осуществляемого однородным телом. Давление p зависит в этом случае не только от объема V тела, но и от его температуры t; эта зависимость определяется уравнением состояния тела. Поэтому при переходе из одного и того же начального состояния *1* в одно и то же конечное состояние *2* давление p в промежуточных точках будет иметь разные значения в зависимости от величины температуры, которая меняется в различных процессах по-разному. Соответственно этому будет различна и работа процесса L.

Работу, совершаемую системой против внешних сил при увеличении объема, называют работой расширения, а работу, совершаемую внешними силами над системой при уменьшении объема системы, — работой сжатия. Работа расширения имеет положительный знак, работа сжатия — отрицательный.

Работу системы, отнесенную к 1 *кг* ее массы, называют удельной работой и обозначают l.

Уместно напомнить здесь, что механическая работа, совершаемая системой в процессе изменения ее состояния, не равна нулю только в том случае, когда в результате процесса происходит перемещение внешних по отношению к системе тел. При расширении тела в пустоту (т. е. в вакуум), когда никакого перемещения внешних тел не происходит, работа равняется нулю, что вытекает и из выражения (1-14), поскольку при расширении в пустоту на границах тела и внешней среды давление p' равно нулю.

Следует указать далее, что работа, совершаемая системой, не всегда сводится только к работе изменения объема и поэтому не во всех случаях выражается формулой (1-14). Так, например, если находящуюся в сосуде жидкость приводят в движение при помощи вращаемой извне мешалки, то работа, производимая внешним источником работы над жидкостью, имеет конечное значение, численно равное приращению кинетической энергии жидкости, тогда как интеграл $\int_{V_1}^{V_2} p'\,dV$ вследствие неизменности объема жидкости равен нулю.

Без изменения объема совершается также работа против электрических, магнитных и некоторых других сил.

В самом общем случае производимая системой работа L равна сумме работы изменения объема $\int_{V_1}^{V_2} p'\,dV$ и работы L_V, не связанной с изменением объема:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p'\,dV + L_V.$$

В технической термодинамике имеют дело преимущественно с работой изменения объема тела, т. е. со случаем $L_V=0$.

Вычислим теперь полезную внешнюю работу, которая производится над каким-либо внешним объектом работы при изменении состояния тела, находящегося во внешней среде. Пусть рассматриваемое тело представляет собой газ, находящийся в цилиндре под поршнем (рис. 1-4). Поршень нагружен грузом P так, что внешнее давление на газ равно $p'=P/\Omega$, где Ω — площадь поршня.

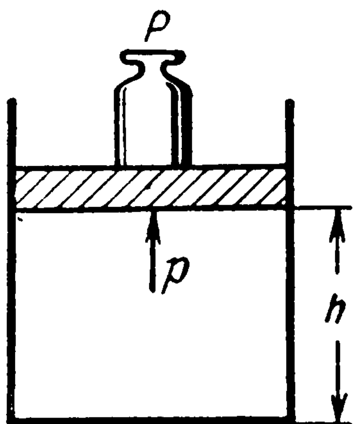


Рис. 1-4.

В начальном состоянии давления и объемы тела и окружающей среды равны соответственно p_1, V_1 и p'_1, V'_1, а в конечном состоянии p_2, V_2 и p'_2, V'_2. Допустим, что произошло расширение газа от объема V_1 до объема $V_2>V_1$; при этом поршень с грузом переместился с высоты h_1 на высоту $h_2>h_1$.

В результате расширения телом совершена работа $\int\limits_{V_1}^{V_2} p'\,dV$, а потенциальная энергия груза увеличилась на величину $P_2h_2 - P_1h_1$, равную $p'_2V_2 - p'_1V_1$ (так как $h=V/\Omega$; $P=p'\Omega$).

Разность между работой расширения и приращением потенциальной энергии представляет собой полезную внешнюю работу L', которая произведена телом в результате данного процесса над внешним объектом работы:

$$L' = \int\limits_{V_1}^{V_2} p'\,dV - (p'_2V_2 - p'_1V_1).$$

Так как

$$p'_2V_2 - p'_1V_1 = \int\limits_{p'_1V_1}^{p'_2V_2} d\,(p'V) = \int\limits_{V_1}^{V_2} p'\,dV + \int\limits_{p'_1}^{p'_2} V\,dp'$$

и, следовательно,

$$\int\limits_{V_1}^{V_2} p'\,dV = p'_2V_2 - p'_1V_1 - \int\limits_{p'_1}^{p'_2} V\,dp',$$

то полезная внешняя работа оказывается равной:

$$L' = -\int\limits_{p'_1}^{p'_2} V\,dp'. \qquad (1\text{-}16)$$

Величину $p'_2V_2 - p'_1V_1$ называют работой проталкивания. Каждое из слагаемых p'_1V_1 или p'_2V_2 представляет собой работу, которую надо произвести, чтобы ввести во внешнюю среду, находящуюся под давлением p', или вытеснить из нее тело объемом V.

Полезная внешняя работа, которую производит тело над внешним объектом работы в результате данного процесса, равняется разности работы изменения объема тела и работы проталкивания, т. е. складывается как из работы тела, так и из работы окружающей среды.

В круговом процессе работа проталкивания обращается в нуль (если только внешняя среда приводится к тому же самому состоянию, т. е. $p'_2=p'_1$), и поэтому $L'=L$.

ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ РАБОТЫ РАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА

Пусть состояние однородного тела в результате равновесного процесса меняется вдоль линии AB в термодинамическом пространстве p, T, V. Работа, совершаемая телом при равновесном изменении его объема по линии процесса AB, равна:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T)\,dV.$$

Проекция линии AB на плоскость $p—V$ представляет собой некоторую линию $A'B'$, изображающую связь между значениями объема V и давления p в каждой точке рассматриваемого процесса (рис. 1-5). Из рис. 1-5 видно, что площадь $A'B'V_2V_1$ равна интегралу $\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$.

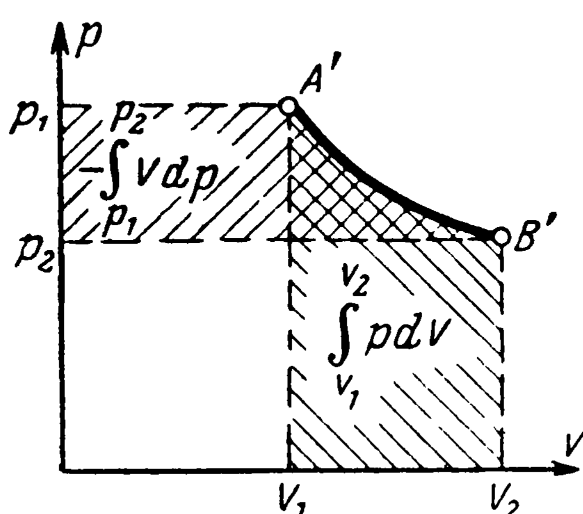


Рис. 1-5.

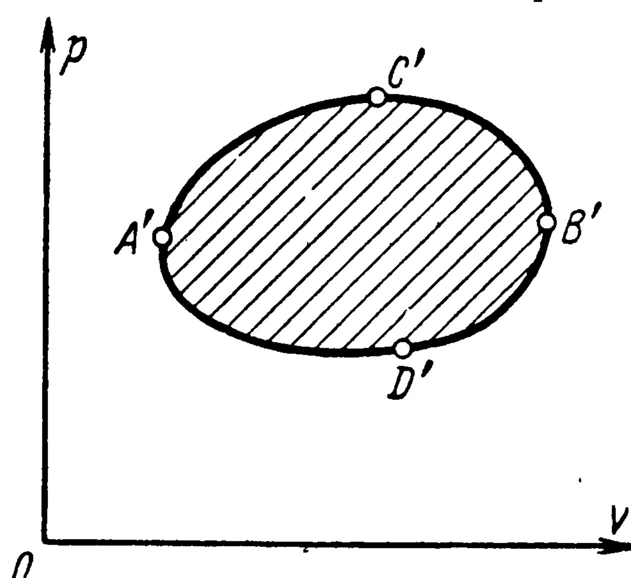


Рис. 1-6.

Сравнивая полученное выражение для площади $A'B'V_2V_1$ со значением работы расширения тела на пути AB, убеждаемся, что работа расширения тела от объема V_1 до объема V_2 численно равна площади, заключенной между кривой $A'B'$, проведенной на плоскости $p—V$, и осью OV на участке от $V—V_1$ до $V—V_2$.

Таким образом, **работа изменения объема тела при равновесном процессе графически изображается на плоскости $p—V$ площадью, заключенной между кривой процесса и осью объемов OV.**

Полезная внешняя работа тела, равная $-\int_{p_1}^{p_2} V\,dp$, изображается площадью $A'B'p_2p_1$, заключенной между кривой процесса и осью давлений Op.

Если тело совершает круговой процесс, изображаемый на плоскости $p—V$ замкнутой кривой $A'C'B'D'$ (рис. 1-6), то работа L, произведенная телом в результате кругового процесса (т. е. за один цикл), будет равна площади, ограниченной линией процесса (площади цикла), причем если круговой процесс осуществляется по часовой стрелке, работа будет положительной, а если против — отрицательной.

Полезная внешняя работа $L' = \oint V\,dp$, произведенная телом в течение одного цикла, также выражается площадью цикла. Этот результат очевиден, так как при круговом процессе полезная внешняя работа производится лишь телом, но не окружающей средой.

ТЕПЛОТА, СООБЩЕННАЯ ТЕЛУ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО СОСТОЯНИЯ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Наряду с совершением работы любой термодинамический процесс в общем случае сопровождается подводом (или отводом) тепла к телу от окружающей среды.

Сообщение телу тепла приводит к изменению его температуры, зависящему от внешних условий, в которых происходит изменение состояния тела, т. е. от характера процесса.

Отношение количества тепла dQ, полученного телом при бесконечно малом изменении его состояния, к произошедшему вследствие этого изменению температуры тела называется **теплоемкостью тела в данном процессе**:

$$C_X=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X. \tag{1-17}$$

Теплоемкость численно равна количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы при данных условиях повысить его температуру на 1 градус.

Теплоемкость C_X зависит от того, в каких условиях протекает процесс нагревания тела; на эту зависимость указывает в уравнении (1-17) индекс X у частной производной $\partial Q/\partial T$ *, означающий, что процесс изменения температуры системы происходит вполне определенным образом, а именно при постоянном значении величины X.

Теплоемкости измеряются обычно в килоджоулях на градус или килокалориях на градус.

Так как согласно уравнению (1-17) $dQ=C_X dT$, то общее количество тепла Q, полученного телом в данном равновесном процессе изменения состояния тела, определится выражением

$$Q=\int_{T_1}^{T_2} C_X\,dT, \tag{1-18}$$

где интеграл берется по пути процесса (т. е. по кривой, уравнение которой X=const) от начального состояния *1* до заданного конечного состояния *2*. Из этого следует, что количество тепла есть функция процесса, а не состояния тела.

В термодинамике особое значение имеют теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, \tag{1-19}$$

равная отношению количества сообщенного телу тепла dQ к обусловленному им изменению температуры dT тела при изохорическом процессе, т. е. при V=const, и теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p, \tag{1-20}$$

равная отношению количества тепла dQ к изменению температуры dT тела при изобарическом процессе (p=const).

Уравнения (1-17)—(1-19) и (1-20) определяют величины теплоемкостей при данных значениях параметров состояния (т. е. в данной точке); поэтому значения C называют **истинными теплоемкостями**.

Истинные теплоемкости являются функциями термических параметров тела. В случае однородного тела истинные теплоемкости представляют собой функции любых двух из трех параметров p, T, v.

---

* Как показано ниже, величина Q не является функцией состояния тела.

В практических целях теплоемкости C_p и C_V газов удобно выражать в виде суммы двух слагаемых:

$$C_p = C_{p,0} + \Delta C_p;$$
$$C_V = C_{V,\infty} + \Delta C_V.$$

Первое слагаемое представляет собой теплоемкость данного газа в сильно разреженном состоянии (т. е. при $p \to 0$ или $v \to \infty$) и зависит лишь от T. Температурные зависимости $C_{p,0}$ и $C_{V,\infty}$ для большинства газов могут быть представлены в виде полиномов третьей степени от T:

$$C_{p,0} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3;$$
$$C_{V,\infty} = b_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3.$$

Второе слагаемое в выражениях для C_p и C_V определяет зависимость теплоемкости от давления.

Кроме истинных теплоемкостей, при расчетах иногда употребляют еще так называемые средние теплоемкости.

Средняя теплоемкость $C_{X\,ср}$ данного процесса в интервале температур от T_1 до T_2 определяется уравнением

$$C_{X\,ср}\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q_{1\text{-}2}}{T_2 - T_1}.$$

Так как количество тепла Q_{1-2}, полученное телом в процессе $X = \mathrm{const}$ при изменении температуры тела от T_1 до T_2, согласно (1-18) равно:

$$Q_{1\text{-}2} = \int_{T_1}^{T_2} C_X\, dT,$$

где C_X — истинная теплоемкость данного процесса, то

$$C_{X\,ср}\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_X\, dT. \qquad (1\text{-}21)$$

Уравнение (1-21) устанавливает связь между средней и истинной теплоемкостями тела при данном процессе. Легко убедиться, что

$$C_X\Big|_{T_1}^{T_2}(T_2 - T_1) = C_X\Big|_{t_1}^{t_2}(t_2 - t_1) = C_X\Big|_0^{t_2} t_2 - C_X\Big|_0^{t_1} t_1.$$

1-6. ПРОЦЕССЫ ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ

Будем называть обратимым процессом всякий процесс, который может происходить как в прямом, так и в противоположном направлениях и притом так, что при обратном процессе (т. е. при возвращении к исходному состоянию) система при изменении внешних условий в противоположной последовательности проходит через все те же равновесные состояния, что и при прямом процессе, но только в обратном порядке, без того, чтобы в самой системе или окружающей среде возникли какие-либо остаточные конечные изменения. Процессы, не удовлетворяющие этому условию, называются необратимыми.

При необратимом процессе система не может быть возвращена в исходное состояние ни по тому же пути, по которому она пришла в конечное состояние ни по какому-либо обходному пути вообще, без

дополнительного внешнего воздействия (т. е. без «принуждения»). При обратимом процессе система может вернуться в начальное состояние без дополнительного внешнего воздействия на нее, т. е. при обратной последовательности изменения тех же внешних условий, что и в прямом процессе.

Изолированная система при обратимом процессе может вернуться в начальное состояние самопроизвольно. Обратимый процесс, в частности, характеризуется тем, что произведенной в течение этого процесса работы достаточно для того, чтобы возвратить систему при тех же самых внешних условиях в исходное состояние. Из этого следует, что мерой необратимости процесса может служить величина дополнительного внешнего воздействия (например, работы), которое необходимо для того, чтобы возвратить тело в начальное состояние, или, что то же, величина остающихся во внешней среде конечных изменений после возвращения тела в начальное состояние.

Если тело не находится в равновесии, то процесс изменения состояния тела будет обязательно необратимым. Так, например, неравновесный процесс изменения объема тела, при котором давления тела и окружающей среды различны, является процессом необратимым, поскольку произведенной в результате процесса работы будет недостаточно для возвращения тела в начальное состояние. К подобным процессам относятся расширение тел в пустоту, расширение и сжатие при наличии трения и т. п. Необратимость, в частности, первого из этих процессов связана с тем, что при расширении тела в пустоту работа равняется нулю, а для сжатия тела до исходного состояния необходимо затратить определенную работу.

Необратим также всякий процесс, в котором отсутствует тепловое равновесие, т. е. температуры тел (или частей одного и того же тела) различны, поскольку процесс передачи тепла при конечной разности температур не может быть обращен из-за невозможности перехода тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой без затраты внешней работы.

Следовательно, *обратимым процессом может быть только процесс равновесный; всякий необратимый процесс изменения состояния тела неравновесен.* Строго говоря, это условие является только необходимым, но не достаточным: известны необратимые процессы, протекающие настолько медленно, т. е. квазистатически, что практически они не отличаются от равновесных.

Обратное заключение в общем случае не имеет силы: существуют, хотя и весьма немногочисленные, неравновесные процессы, которые являются обратимыми (примерами таких процессов служат сверхпроводимость и сверхтекучесть).

Необратимые процессы различаются степенью необратимости: в одних процессах она может быть больше, в других — меньше.

Процессы с максимальной степенью необратимости называют *предельно необратимыми*. В предельно необратимом процессе работа L или L', которая могла бы быть произведена в данных условиях телом, обращается вследствие необратимости процесса в нуль.

В некоторых необратимых процессах состояние тела в каждой точке процесса сравнительно мало отличается от равновесного и характеризуется определенными значениями термодинамических параметров аналогично тому, как это имеет место в равновесных процессах. Такие процессы называются *внешне необратимыми*.

Примером внешне необратимого процесса является изменение состояния тела при теплообмене с телом более высокой или более низкой температуры. Несмотря на необратимый вследствие конечной разности

температур характер теплообмена, состояния обменивающихся теплом тел в ряде случаев мало отличаются от равновесного и поэтому могут рассматриваться в каждой точке процесса как состояния равновесия.

Внешне необратимые процессы, являясь с большой степенью приближения внутренне равновесными процессами, допускают графическое изображение.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

2-1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Первое начало термодинамики представляет собой приложение к тепловым явлениям закона сохранения и превращения энергии, являющегося наиболее общим, универсальным законом природы, применимым ко всем явлениям и процессам.

Существует множество различных видов энергии (например, кинетическая энергия, связанная с движением тела как целого, электрическая энергия, связанная с движением электрических зарядов, внутренняя энергия, связанная с молекулярным и внутримолекулярным движениями, и др.), качественно различающихся. Энергия данного вида в результате взаимодействия тел может превращаться или переходить в любой другой вид энергии, причем в *изолированной системе сумма всех видов энергии является величиной постоянной.*

Другими словами, *энергия изолированной системы при любых происходящих в системе процессах не меняется; энергия не уничтожается и не создается* (закон сохранения и превращения энергии).

Понятие энергии неразрывно связано с движением материи: энергия есть физическая мера движения материи. Различие отдельных видов энергии обусловлено качественным различием конкретных форм движения материальных тел. Взаимные превращения энергии тел отражают безграничную способность движения переходить из одних форм в другие; следовательно, сохранение энергии выражает собой факт неуничтожимости движения материального мира. В этой связи Ф. Энгельс называл закон сохранения и превращения энергии «великим основным законом движения», «абсолютным законом природы», а В. И. Ленин, подчеркивая принципиальное философское значение закона сохранения и превращения энергии, указывал, что этот закон является «установлением основных положений материализма». Именно поэтому закон сохранения и превращения энергии с момента его открытия до наших дней подвергается ожесточенным нападкам со стороны реакционной идеалистической философии.

На основе закона сохранения и превращения энергии могут быть установлены точные количественные соотношения между отдельными видами энергии. Действительно, если различные виды энергии взяты в таких количествах, что каждое из них порознь вызывает одно и то же изменение состояния данной системы, то указанные количества энергии различных видов в силу взаимопревращаемости их будут являться эквивалентными. Этим путем, в частности, может быть на опыте определен механический эквивалент, т. е. то количество механической работы, которому равноценно данное количество энергии того или иного вида.

Закон сохранения и превращения энергии в историческом аспекте является дальнейшим развитием и конкретизацией всеобщего закона сохранения материи и движения М. В. Ломоносова.

После Ломоносова обоснованием и развитием закона сохранения и превращения энергии занимались русский академик Гесс (1840 г.), Джоуль (1840 г.), Майер (1842 г.), Гельмгольц (1847 г.).

Экспериментальным подтверждением первого закона термодинамики явился известный опыт Джоуля. В этом опыте впервые было осуществлено полное превращение механической работы в теплоту и тем самым доказана эквивалентность тепла и работы.

Энергия тела неразрывно связана с его массой: всякому изменению массы тела соответствует вполне определенное изменение его энергии и, наоборот, всякое изменение энергии тела связано с изменением его массы. Зависимость между массой и энергией тела выражается соотношением Эйнштейна

$$E = mc^2, \tag{2-1}$$

где c — скорость света в пустоте, равная $3 \cdot 10^8$ *м/сек*;

m — масса тела, равная массе тела m_0 в состоянии покоя, деленной на величину $\sqrt{1-\frac{w^2}{c^2}}$ (w — скорость тела).

ЭНЕРГИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Если через E обозначить энергию термодинамической системы независимо от конкретных форм, в которых она существует, то согласно закону сохранения и превращения энергии полная энергия замкнутой или изолированной термодинамической системы не изменяется с течением времени, т. е.

$$E = \text{const}, \tag{2-2}$$

или, что то же

$$E_2 - E_1 = 0,$$

где значение E_1 относится к начальному, а E_2 — к конечному состоянию системы.

Рассмотрим теперь адиабатически изолированную систему. Такая система может механически взаимодействовать с окружающими или внешними телами и не является поэтому замкнутой. При переходе из одного состояния в другое эта система совершает работу L над внешними телами, равную по закону сохранения и превращения энергии убыли энергии системы $E_1 - E_2$, т. е.

$$L = E_1 - E_2. \tag{2-3}$$

В общем случае неизолированной термодинамической системы, находящейся в механическом и тепловом взаимодействии с окружающими телами, изменение энергии системы $E_2 - E_1$ будет связано с произведенной системой работой L и полученным системой количеством тепла следующим, вытекающим из закона сохранения и превращения энергии, соотношением:

$$E_2 - E_1 = Q - L. \tag{2-4}$$

Действительно, рассматриваемая термодинамическая система вместе с окружающими телами представляет собой адиабатически изолированную систему, причем вся работа этой сложной или расширенной системы совершается первоначальной системой и равняется L. Обозначим энергию окружающих тел через E', а энергию сложной системы, равную сумме энергий первоначальной системы и окружающих тел, через E^*. Тогда согласно уравнению (2-3)

$$E^*_2 - E^*_1 = -L,$$

т. е.

$$(E_2 + E'_2) - (E_1 + E'_1) = -L,$$

откуда следует:

$$E_2 - E_1 = E'_1 - E'_2 - L.$$

Так как вся работа L совершается, по предположению, самой системой, а не окружающими телами, то убыль энергии окружающей среды $E'_1 - E'_2$ представляет собой энергию взаимодействия системы с окружающими телами, выделяющуюся в форме, отличной от работы, т. е. в виде теплоты. Поэтому количество тепла Q, полученное рассматриваемой системой от окружающих тел, будет:

$$Q = E'_1 - E'_2. \tag{2-5}$$

Заменив в предыдущем уравнении разность $E'_1 - E'_2$ через Q, получим уравнение (2-4), согласно которому изменение энергии термодинамической системы равно разности между полученным системой количеством тепла Q и совершенной ею работой L. Уравнение (2-4) представляет собой общее аналитическое выражение первого начала термодинамики, справедливое для любой термодинамической системы.

2-2. ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЕПЛА В РАБОТУ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В КРУГОВЫХ ПРОЦЕССАХ

Рассмотрим круговой процесс изменения состояния термодинамической системы, заключающийся в переходе от начального состояния к некоторому состоянию *2* по пути *1 a 2* (рис. 2-1) и возвращении от состояния *2* к исходному состоянию *1* по пути *2 b 1*; каждый из указанных переходов может быть как обратимым, так и необратимым.

Из первого начала термодинамики следует, что при круговом процессе разность между полученным системой от окружающих тел количеством тепла $Q = \oint dQ$ и произведенной ею работой $L = \oint dL$, т. е. величина $Q - L$ должна быть равна нулю.

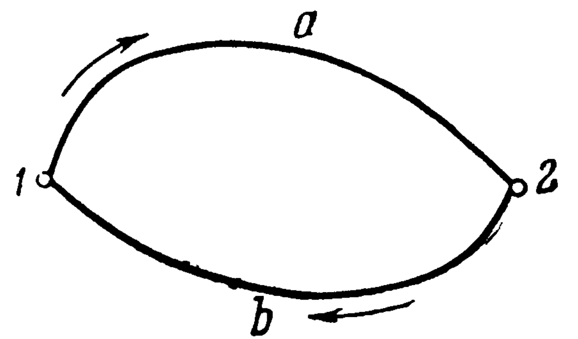


Рис. 2-1.

В самом деле, если бы разность $Q - L$ не равнялась нулю, а была, например, меньше нуля, это означало бы, что в результате кругового процесса система, возвратившись в исходное состояние, произвела работу, бо́льшую, чем поглощенное тепло. Если теперь некоторую часть произведенной системой работы, численно равную Q, превратить обратно в тепло и передать окружающим телам, то последние тем самым будут возвращены в исходное состояние; следовательно, система и окружающие тела после рассмотренного кругового процесса не будут иметь каких-либо остаточных изменений и будут находиться в том же состоянии, что вначале, и, несмотря на это, будет произведена некоторая положительная, полезная внешняя работа.

Заставив систему совершать подобный круговой процесс много раз, можно было бы получить любое количество положительной полезной работы без затраты вообще какого-либо количества тепла, т. е. из «ничего», что находится в противоречии с законом сохранения энергии. Поэтому сделанное вначале предположение о том, что при круговом процессе разность между полученным теплом и совершенной системой работой меньше нуля должно быть отброшено как неправильное. Равным образом разность $Q - L$ не может быть больше нуля.

Из первого начала термодинамики вытекает, таким образом, что

$$\oint dQ - \oint dL = 0, \tag{2-6}$$

или

$$Q - L = 0,$$

т. е. при любом круговом процессе разность между полученным системой количеством тепла и совершенной ею работой L равна нулю, или, что то же, произведенная системой в результате кругового процесса работа в точности равна количеству полученного ею извне тепла. Отсюда непосредственно следует невозможность осуществления вечного двигателя первого рода, при помощи которого можно было бы получить положительную полезную внешнюю работу без какого-либо изменения в состоянии окружающих тел. Действительно, как было отмечено выше, в круговом процессе $\oint dL' = \oint dL$, и поэтому согласно уравнению (2-6)

$$\oint dQ - \oint dL' = 0, \tag{2-7}$$

или

$$Q - L' = 0.$$

Из этого уравнения видно, что если состояние рабочего тела двигателя в начале и конце цикла одинаково, то для того чтобы восстановить исходное состояние окружающих тел, надо сообщить им согласно сказанному выше количество тепла, в точности равное произведенной двигателем полезной работе.

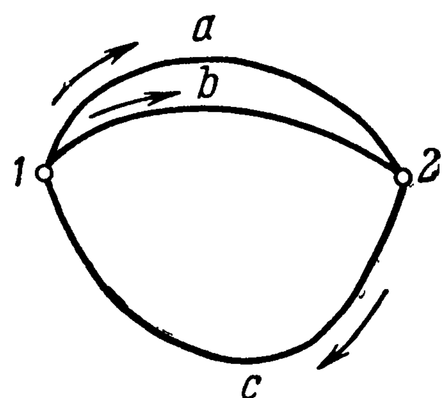


Рис. 2-2.

Из уравнений (2-6) и (2-7) следует далее, что при $Q>0$ и $L=L'>0$, т. е. если тело в течение цикла получает тепло, то оно и совершает работу. В этом случае происходит, как говорят, превращение тепла в работу, состоящее в том, что тело, получив от окружающих его тел некоторое количество энергии в форме тепла, отдает такое же количество энергии в форме работы. Если $Q<0$, то $L=L'<0$, т. е. для того чтобы тело отдавало окружающим его телам тепло, необходимо, чтобы над телом производилась работа. В этом случае происходит превращение работы в тепло.

Работа, совершаемая телом при круговом процессе, равняется убыли энергии окружающих тел.

В самом деле, согласно (2-6) работа L численно равна количеству тепла Q, полученного телом от окружающих тел. Но согласно (2-5) полученное телом тепло равно убыли энергии окружающих тел, т. е. $Q = E'_1 - E'_2$. Подставив сюда вместо Q равную ему величину L, получим:

$$L = E'_1 - E'_2.$$

Отсюда следует, что если $L \neq 0$, то состояния окружающих тел в начале и конце кругового процесса, совершенного телом, различны и, следовательно, внешние тела, а также вся система в целом кругового процесса при этом не совершают.

Если мы будем рассматривать L' как полезную внешнюю работу, производимую всей расширенной системой, состоящей из тела и окружающих его других тел, то будет правильнее говорить не о превращении тепла в работу (при $L'>0$) или, наоборот, работы в тепло (при $L'<0$) в результате совершенного телом кругового процесса, а о преобразовании в работу части энергии расширенной системы; при $L'>0$ энергия системы убывает вследствие совершения ею работы, а при $L'<0$, наоборот, она возрастает за счет произведенной над системой работы.

Из уравнения (2-6) вытекает также, что в случае незамкнутого процесса, т. е. при любом изменении состояния системы от некоторого исходного состояния *1* до некоторого конечного состояния *2*, тепло, получаемое системой, не превращается в работу полностью, причем разность между полученным системой теплом и совершенной ею работой (т. е.

$Q_{1-2}—L_{1-2}$) имеет одно и то же значение независимо от того, по какому пути происходил переход из состояния *1* в состояние *2*:

$$Q_{1-2}—L_{1-2}=\text{idem}.$$

Чтобы показать это, переведем систему из начального состояния *1* в конечное состояние *2* один раз по пути *1a2*, а второй раз по пути *1b2* (рис. 2-2), а затем в обоих случаях возвратимся к состоянию *1* по одному и тому же пути *2c1*.

Количество тепла, полученного системой в процессе *1a2c1*, будет равно алгебраической сумме количеств тепла, полученных на участках пути *1a2* и *2c1*, т. е. $Q_{1a2}+Q_{2c1}$, а в процессе *1b2c1* соответственно $Q_{1b2}+$ $+Q_{2c1}$. Работа, совершенная системой в результате процесса *1a2c1*, будет также равна алгебраической сумме работ на участках *1a2* и *2c1*, т. е. $L_{1a2}+L_{2c2}$, а в результате процесса *1b2c1* сумме $L_{1b2}+L_{2c1}$. Так как каждый из процессов *1a2c1* и *1b2c1* является круговым процессом, то согласно уравнению (2-6)

$$(Q_{1a2}+Q_{2c1})-(L_{1a2}+L_{2c1})=0;$$
$$(Q_{1b2}+Q_{2c1})-(L_{1b2}+L_{2c1})=0.$$

Вычтя нижнее уравнение из верхнего, получим:

$$Q_{1a2}-L_{1a2}=Q_{1b2}-L_{1b2}.$$

Отсюда следует, что при переходе термодинамической системы из одного определенного состояния *1* в другое определенное состояние *2* разность между полученным системой количеством тепла Q и совершенной ею работой L не зависит от того, как этот переход совершался, и определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Уравнения (2-6) и (2-7), а также основное уравнение (2-4) справедливы как для обратимых, так и для необратимых процессов, т. е. имеют самое общее значение.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ

Согласно уравнению (2-6) интеграл $\oint (dQ—dL)$, взятый по любому замкнутому контуру, равняется нулю. Но это значит, что разность элементарных количеств тепла и произведенной системой работы $dQ—dL$ представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния системы, которую называют **внутренней энергией** и обозначают через U:

$$dU=dQ—dL. \tag{2-8}$$

Аналогично из равенства нулю интеграла $\oint (dQ—dL')$ следует, что $dQ—dL'$ также есть полный дифференциал некоторой другой функции состояния системы, которую называют **энтальпией**, **тепловой функцией** или **теплосодержанием** и обозначают через I (последнее название наименее удачно, так как говорить о «содержании тепла» в каком-либо теле лишено смысла). Таким образом, дифференциал энтальпии равняется:

$$dI=dQ—dL'. \tag{2-9}$$

Так как согласно (1-15) и (1-16) при равновесном процессе $dL=$ $=p'dV$, а $dL'=—Vdp'$, то из уравнений (2-8) и (2-9) вытекает, что

$$dI=dU+d(p'V),$$

или

$$I = U + p'V. \qquad (2\text{-}10)$$

Чтобы установить физическое содержание функций U и I, сравним сначала уравнение (2-8) с уравнением (2-4), описывающим изменение полной энергии системы. Из этого сопоставления следует, что внутренняя энергия есть собственная энергия тела (системы), присущая ему как таковому; энтальпия же согласно (2-10) есть не что иное, как полная энергия, связанная с данным состоянием тела; она состоит из внутренней энергии U тела и величины $p'V$, представляющей собой работу, которую нужно было затратить для того, чтобы ввести тело объемом V во внешнюю среду, имеющую повсюду одинаковое давление p'. Превышение I над U сопряжено с наличием внешней по отношению к среде силой. Оно тем больше, чем выше давление среды [1].

Таким образом, если тело находится в равновесии с внешней средой (когда $p'=p$), то с любым состоянием его связана энергия $U+pV$, численно равная энтальпии I тела в данном состоянии.

Сказанное хорошо иллюстрируется следующим примером. Пусть имеется цилиндр, под поршнем которого находится некоторое количество газа (см. рис. 1-4). Для уравновешивания давления газа p поршень с площадью Ω должен быть нагружен грузом $P=p\Omega$. Полезная энергия рассматриваемой системы E^* будет равна сумме внутренней энергии газа U и потенциальной энергии груза $Ph=pV$, т. е.

$$E^* = I.$$

2-3. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Всякая термодинамическая система, в том числе каждое из материальных тел, в любом из состояний обладает энергией E, представляющей собой сумму кинетической энергии движения системы как целого $E_{кин}$, потенциальной энергии $E_{пот}$, обусловленной определенным положением всей системы или ее макроскопических частей в каком-либо внешнем поле сил (например, в поле силы тяжести, в электрическом или магнитном поле и т. п.) и внутренней энергии U, которая не связана с движением всей системы как целого или наличием внешнего силового поля и состоит из собственной энергии отдельных частей, составляющих рассматриваемую систему:

$$E = E_{кин} + E_{пот} + U.$$

В том случае, когда система замкнута и единственна (т. е. окружающей среды нет) и как целое не движется, полная энергия системы совпадает с ее внутренней энергией, т. е. $E=U$.

ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ТЕЛА

При различных процессах изменения состояния термодинамической системы последняя получает от окружающей среды или, наоборот, отдает ей энергию в виде тепла и работы, в результате чего внутренняя энергия системы U изменяется.

Изменение внутренней энергии системы в результате перехода системы из состояния *1* в состояние *2* равняется согласно уравнению (2-8):

$$U_2 - U_1 = Q_{1-2} - L_{1-2}.$$

[1] Внешняя среда понимается здесь в самом общем смысле, т. е. представляет собой всю совокупность окружающих тел (в том числе ограничивающих оболочек, уравновешивающих устройств, окружающей атмосферы), определяющую внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело.

При изохорическом процессе (V=const) работа изменения объема $L=\oint p\,dV$ равняется нулю, и поэтому, в случае если работа L_V, не связанная с изменением объема, отсутствует, то

$$Q_V=U_2-U_1,$$

т. е. количество тепла, полученное телом при изохорическом процессе, численно равно разности значений внутренней энергии в конце и начале процесса.

СВОЙСТВА ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Внутренняя энергия представляет собой, как уже указывалось, запас энергии тела и имеет в каждом из состояний вполне определенное значение, т. е. является функцией состояния.

С молекулярной точки зрения внутренняя энергия любого тела, представляющего собой совокупность большого числа частиц (молекул, атомов, ионов и т. д.), есть энергия всех составляющих тело частиц и равна сумме их кинетической и потенциальной энергий.

В отличие от внутренней энергии количество тепла Q и работа L (или L') не являются функциями состояния. Количество тепла и работа являются функциями процесса, происходящего в системе; их величины зависят от пути, по которому совершается переход из начального состояния в данное. Поэтому, например, лишено смысла говорить о количестве тепла, которым обладает тело в данном состоянии, поскольку количество тепла в зависимости от того, как был осуществлен переход тела в данное состояние, может иметь любое значение. Математически это выражается тем, что бесконечно малые количества теплоты и работы dQ и dL не являются полными дифференциалами.

Наоборот, разность dQ и dL представляет собой полный дифференциал, равный дифференциалу внутренней энергии dU.

Так как тепло и работа не являются функциями состояния, то внутреннюю энергию тепла нельзя делить на тепловую и механическую.

Только тогда, когда изменяется состояние системы, а вместе с ним и ее энергия, можно изменение энергии системы разделить на произведенную системой работу и количество тепла, полученного системой. Такое деление не определяется однозначно начальным и конечным состояниями системы, а зависит от характера происходящего в системе процесса. Теплота и работа, являясь формами передачи энергии, неразрывно связаны с процессом изменения состояния и представляют собой функции процесса, происходящего с системой. Следует иметь в виду, что теплота и работа, будучи эквивалентны друг другу, поскольку как та, так и другая представляют собой формы передачи энергии, вместе с тем не вполне равноценны. Эта неравноценность состоит в том, что в обычных окружающих нас условиях работа может быть превращена в тепло полностью, а подводимое к телу тепло может быть превращено в работу, как это будет показано в гл. 3, только частично; теплота сама по себе полностью может переходить лишь во внутреннюю энергию тела, но не в другие формы энергии.

Для того чтобы получить абсолютную величину внутренней энергии, необходимо проинтегрировать уравнение (2-8). В результате интегрирования в выражение для U войдет некоторая постоянная интегрирования U_0:

$$U=\int(dQ-dL)+U_0,$$

т. е. внутренняя энергия определяется с точностью до постоянной слагающей. Так как в термодинамике нас интересует главным образом не абсолютное значение внутренней энергии, а ее изменение в результате происходящих с системой процессов, то величина константы интегриро-

вания U_0 оказывается несущественной (в том смысле, что для решения многих термодинамических задач знание ее не является необходимым).

Внутренняя энергия, как показывает опыт, является экстенсивной, т. е. аддитивной, величиной.

Из аддитивности внутренней энергии вытекает, что внутренняя энергия однородного тела равна произведению числа киломолей $M=G/\mu$ на молярную внутреннюю энергию U_μ или массы тела G на удельную внутреннюю энергию u:

$$U=\frac{G}{\mu}U_\mu=Gu.$$

Равновесное состояние однородного тела определяется, как известно, двумя независимыми термическими параметрами. Поэтому в состоянии равновесия внутренняя энергия однородного тела будет являться функцией любых двух термических параметров p, T, v.

Для сложной системы, состоящей из нескольких различных частей (например, из нескольких тел), внутренняя энергия равна сумме внутренних энергий отдельных частей, если только энергией взаимодействия этих частей (связанной с наличием границ или поверхностей раздела тел и представляющей собой поверхностную энергию их) можно пренебречь:

$$U=\Sigma U_j.$$

Из первого начала термодинамики, таким образом, вытекает, что **для всякой термодинамической системы существует функция состояния, называемая внутренней энергией** U, которая обладает следующими свойствами:

1. **Внутренняя энергия системы** U **является однозначной функцией состояния системы.**

2. При любом бесконечно малом изменении состояния системы изменение внутренней энергии равно:

$$dU=dQ-dL, \tag{2-11}$$

где dQ — элементарное количество тепла, полученное системой (при равновесном процессе $dQ=C_x dT$);

dL — элементарная работа, совершенная системой (при равновесном процессе $dL=pdV$).

Дифференциал dU является **полным дифференциалом.**

Для системы, состояние которой определяется двумя независимыми термодинамическими параметрами, выражение для dU имеет следующий вид (соответственно в переменных p, V; p, T; T, V):

$$dU(p,\ V)=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV;$$

$$dU(p,\ T)=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT;$$

$$dU(T,\ V)=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

По свойству полного дифференциала

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\right]_p=\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]_V;$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right]_p=\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\right]_T;$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V.$$

3. **Внутренняя энергия** U **является аддитивной величиной.**

4. Внутренняя энергия определяется в термодинамике с точностью до некоторой постоянной слагающей U_0.

В кинетической теории материи доказывается, что U_0 представляет собой так называемую нулевую энергию, т. е. энергию внутриатомных движений при температуре абсолютного нуля.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗА

Внутренняя энергия газа может быть определена из опыта по адиабатическому расширению газа в пустоту. Впервые такой опыт был произведен Гей-Люссаком, а затем Джоулем; поэтому все опыты подобного рода называются опытом Джоуля по свободному расширению газа.

Пусть в одной половине теплоизолированного сосуда с жесткими стенками заключено некоторое количество исследуемого газа (рис. 2-3), другая половина сосуда, отделенная от первой адиабатической перегородкой, не содержит газа, т. е. пуста.

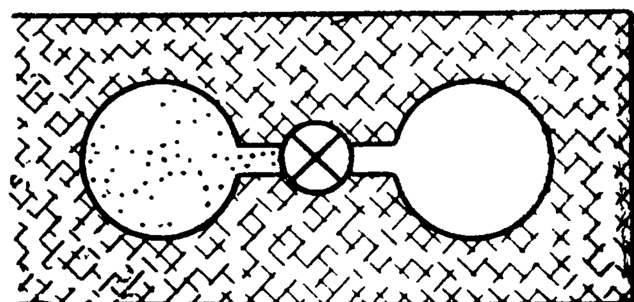


Рис. 2-3.

Если открыть перегородку, то газ будет перетекать из первой половины сосуда во вторую, причем это перетекание будет происходить до тех пор, пока температура и плотность газа не примут повсюду одинаковые значения, т. е. газ придет в равновесное состояние. Обозначим значения температуры и объема газа в начальном состоянии через T_1, V_1, а в конечном через T_2, V_2 (где V_2 — объем всего сосуда).

В процессе расширения газа из-за жесткости стенок сосуда объем сосуда не изменяется, и поэтому никакой работы расширения не производится, т. е. $L_{1-2}=0$; с другой стороны, из-за адиабатичности процесса $Q_{1-2}=0$ и поэтому на основании уравнения (2-8)

$$U_2=U_1,$$

т. е. внутренняя энергия газа не меняется.

Опыты с сильно разреженными газами показали, что температура газа при расширении не меняется ($T_2=T_1$). Так как $V_2\neq V_1$ (причем $V_2>V_1$), то из этого следует, что внутренняя энергия разреженного, а следовательно, и идеального газа не зависит от объема и является функцией только одной температуры. Другими словами, в идеальном газе производная $(\partial U/\partial V)_T$ равняется нулю.

Внутренняя энергия реального газа, состоящего из N одинаковых молекул, равна сумме кинетической энергии $U_{\text{кин}}$ движения молекул, потенциальной энергии $U_{\text{пот}}$ взаимодействия молекул и нулевой энергии U_0:

$$U=U_{\text{кин}}+U_{\text{пот}}+U_0.$$

Кинетическая энергия $U_{\text{кин}}$ состоит из:

кинетической энергии поступательного движения молекул

$$U_{\text{кин}}^{\text{пост}}=\sum_{j=1}^{N}\frac{m}{2}\left(w_{x,j}^2+w_{y,j}^2+w_{z,j}^2\right)$$

(где w_x, w_y, w_z — компоненты скорости молекулы);

кинетической энергии вращения молекул

$$U_{\text{кин}}^{\text{вр}}=\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{J\omega_j^2}{2}\right)$$

(где J — момент инерции, а ω — угловая скорость вращения молекулы);

энергии $U_{кол}$ колебательного движения атомов относительно друг друга.

Каждая из молекул, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы и соответственно столько же составляющих движения; при этом число поступательных составляющих движения $\delta_{пост}=3$, вращательных $\delta_{вр}=3$ (или $\delta_{вр}=2$ у линейных молекул) и колебательных

$$\delta_{кол}=3n-6 \text{ (или } 3n-5).$$

При не очень низких температурах средняя кинетическая энергия поступательного и вращательного движений каждой из молекул пропорциональна температуре и равна соответственно $\frac{3}{2}kT$ и $\frac{\delta_{вр}}{2}kT$.

Поэтому кинетическая энергия поступательного и вращательного движений всех молекул будет в этом случае линейной функцией температуры:

$$U_{кин}^{пост}=\frac{3}{2}kNT; \qquad (2\text{-}12)$$

$$U_{кин}^{вр}=\frac{\delta_{вр}}{2}kNT. \qquad (2\text{-}13)$$

Формулы (2-12) и (2-13) выражают так называемый з а к о н р а в н о р а с п р е д е л е н и я э н е р г и и п о с т е п е н я м с в о б о д ы, согласно которому на каждую степень свободы поступательного и вращательного движений молекул приходится одна и та же средняя кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$.

Энергия колебательного движения молекул представляет собой сложную возрастающую функцию температуры и только в отдельных случаях и притом при высоких температурах может быть приближенно выражена формулой, аналогичной (2-13).

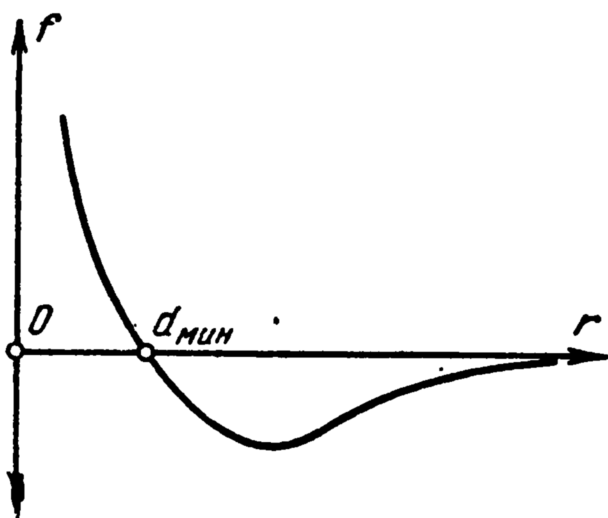


Рис. 2-4.

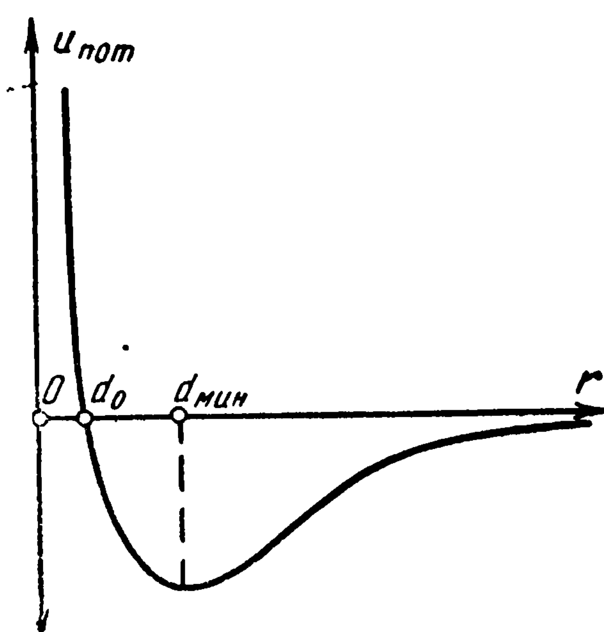


Рис. 2-5.

Значение потенциальной энергии $U_{пот}$ взаимодействия молекул мы найдем, если разобьем все N молекул на пары и сложим потенциальные энергии u_{ij} парных взаимодействий всех возможных пар молекул:

$$U_{пот}=\sum_{i>j}^{N}\sum_{j=1}^{N}u_{пот\,ij}.$$

Между двумя молекулами действуют силы отталкивания и притяжения. Результирующая сила показана на рис. 2-4. Эта сила, действующая на каждую молекулу на расстоянии r, равняется:

$$f=-\frac{du_{пот}}{dr}.$$

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул $u_{пот}$ от расстояния r между ними изображена на рис. 2-5.

В области от $r=0$ до $r=d_0$ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул $u(r)$ положительна, а в области от $r=d_0$ до $r=\infty$ отрицательна.

Производная $du_{пот}/dr$ по всей области значений r от 0 до $d_{мин}$ отрицательна, т. е. при сближении двух молекул на расстояние, меньшее $d_{мин}$, между молекулами действует сила отталкивания и притом, как это следует из резкого возрастания $u_{пот}$ с уменьшением r, весьма значительная. При расстояниях между молекулами, бóльших $d_{мин}$, производная $du_{пот}/dr$ имеет положительный знак, т. е. между молекулами на этих расстояниях действует сила притяжения. В точке $d_{мин}$ силы отталкивания и притяжения взаимно уравновешиваются.

Функция $u_{пот}(r)$ с ростом расстояния r между молекулами быстро приближается к нулю и уже на расстояниях порядка 10^{-7} *см* имеет исчезающе малую величину. Это означает, что радиус действия молекулярных сил весьма мал. Малая величина радиуса действия молекулярных сил вполне объясняет нам, почему энергией взаимодействия отдельных частей макроскопической системы, размеры которых всегда во много раз больше по сравнению со сферой действия молекулярных сил, можно пренебрегать и считать внутреннюю энергию системы аддитивной величиной, равной сумме внутренних энергий частей системы.

Значение $U_{пот}$ зависит от среднего расстояния между молекулами и, следовательно, от занимаемого газом объема V, т. е. является функцией V; кроме того, $U_{пот}$ может зависеть еще и от температуры T, поскольку, например, частота соударений молекул, а следовательно, и величина взаимодействия их будет тем больше, чем больше T.

При не очень малых объемах или, что то же самое, не очень больших давлениях, когда средние расстояния между молекулами сравнительно велики и преобладающее значение имеет притяжение, а не отталкивание молекул, $U_{пот}$ имеет отрицательный знак и возрастает с увеличением объема газа V; в первом приближении составляющая $U_{пот}$ от действия сил притяжения может быть представлена в виде:

$$U_{пот}^{пр}=-a/V, \tag{2-14}$$

где a — некоторая слабо зависящая от T положительная величина, характерная для данного вещества (равная в первом приближении константе a в уравнении Ван-дер-Ваальса).

В соответствии с этим внутренняя энергия газа при не очень больших плотностях равняется:

$$U=U_{ид}-a/V. \tag{2-15}$$

Явление «столкновения» двух молекул состоит в том, что, находясь вначале на большом расстоянии ($r\to\infty$) друг от друга, эти молекулы сближаются на предельное расстояние d, определяемое условием равенства потенциальной энергии $u_{пот}$ и кинетической энергии относительного движения двух молекул, равной в среднем kT. Действительно, так как у каждой из молекул на движение в данном направлении, например вдоль оси OX, приходится в среднем одна и та же энергия, равная по закону равнораспределения энергии $\frac{1}{2}kT$, то ясно, что две движущиеся навстречу друг другу молекулы будут иметь общую энергию по линии сближения их, равную в среднем kT. При сближении молекул на расстояние d кинетическая энергия их оказывается целиком израсходованной на работу против сил отталкивания и потенциальная энергия $u_{пот}$

становится равной начальной энергии kT. Расстояние d, определяемое из условия

$$u_{пот}(d)=kT, \qquad (2\text{-}16)$$

называют **диаметром молекулы**. Из хода левой ветви кривой $u_{пот}(r)$ видно, что d крайне незначительно уменьшается с ростом температуры.

Так как d есть диаметр молекулы при данной температуре, то $\frac{1}{6}\pi d^3$ представляет собой **собственный объем** молекулы.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО И ВАНДЕРВААЛЬСОВСКОГО ГАЗА

Наиболее простое выражение внутренней энергии получается для идеального газа. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия молекул в выражении для U отсутствует, т. е. $(\partial U/\partial V)_T=0$, и, следовательно, U является функцией только температуры.

При не очень высоких температурах, когда энергию колебательных движений атомов в молекулах можно вследствие ее малости не учитывать, а энергию каждого из вращательных движений молекулы считать (на основании закона равнораспределения энергии по степеням свободы) равной $\frac{1}{2}kT$, внутренняя энергия 1 *кмоль* идеального газа равна:

$$U_\mu=\frac{3+\delta_{вр}}{2}R_\mu T+U_{\mu 0}. \qquad (2\text{-}17)$$

Внутренняя энергия вандерваальсовского газа отличается от внутренней энергии идеального газа согласно (2-15) на величину потенциальной энергии притяжения молекул и равна:

$$U_\mu=\frac{3+\delta_{вр}}{2}R_\mu T-\frac{a_\mu}{V_\mu}+U_{\mu 0}. \qquad (2\text{-}18)$$

2-4. ЭНТАЛЬПИЯ

Из первого начала термодинамики вытекает (см. § 2-2), что для всякой **термодинамической системы существует функция состояния, называемая энтальпией**, которая обладает следующими свойствами:

1. **Энтальпия системы** I **является однозначной функцией состояния системы** и равняется:

$$I=U+pV.$$

Энтальпия тела в каком-либо состоянии численно равна всей энергии, связанной с данным равновесным состоянием тела (т. е. энергии тела и окружающей среды).

2. При любом бесконечно малом изменении состояния системы изменение энтальпии равно:

$$dI=dQ+Vdp, \qquad (2\text{-}19)$$

где dQ — элементарное количество тепла, полученное системой, а $Vdp=-dL'$ — элементарная полезная внешняя работа, произведенная в результате бесконечно малого изменения состояния системы.

Дифференциал dI является **полным дифференциалом**. Для системы, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами, dI выражается одним из следующих способов (в зависимости

от того, выбраны ли за независимые переменные p, V; p, T или T, V):

$$dI=\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_V dp+\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_p dV;$$

$$dI=\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT;$$

$$dI=\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T dV,$$

причем по свойству полного дифференциала

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_V\right]_p=\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_p\right]_V;$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T\right]_p=\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p\right]_T;$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V\right]_T=\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T\right]_V.$$

3. Энтальпия I является аддитивной величиной, т. е. энтальпия сложной системы равна сумме энтальпий ее независимых частей:

$$I=\Sigma I_j.$$

Аддитивность энтальпии легко показать, воспользовавшись свойством аддитивности внутренней энергии U и объема V.

В случае однородного тела энтальпия может быть представлена в виде произведения молярной энтальпии I_μ на число киломолей $M=G/\mu$, содержащихся в данном теле, или удельной энтальпии i на массу тела G в килограммах:

$$I=\frac{G}{\mu}I_\mu=Gi,$$

причем I_μ и i являются функциями любых двух параметров.

4. Энтальпия тела определяется в термодинамике с точностью до некоторой постоянной слагающей. В термодинамике эту постоянную выбирают произвольным образом; так, например, принимают, что вода, находящаяся в состоянии тройной точки, имеет $I=0$. Часто также энтальпию газа в идеальном состоянии (т. е. в случае $p\to 0$) считают равной нулю при 0° С или 0° К.

Энтальпией особенно удобно пользоваться в тех случаях, когда в качестве основных переменных (независимых параметров), определяющих состояние системы, выбирают не удельный объем v и температуру T, а давление p и температуру T.

По отношению к расширенной системе (тело плюс окружающая среда) энтальпия играет ту же роль, что и внутренняя энергия по отношению к отдельно взятому телу.

Изменение энтальпии в процессах, происходящих при постоянном давлении, равняется, как это следует из уравнения (2-19), теплу, полученному системой, т. е.

$$Q_p=I_2-I_1.$$

Если система теплоизолирована, так что теплообмен между системой и окружающей средой отсутствует, т. е. $dQ=0$, то в процессах, происходящих с такой системой при постоянном давлении, dI согласно уравнению (2-19) равно нулю, т. е. энтальпия теплоизолированной системы при изобарическом процессе сохраняет неизменное значение.

ЭНТАЛЬПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Аналитическое выражение для энтальпии какого-либо тела может быть определено, если известны внутренняя энергия и уравнение состояния этого тела. Так, например, воспользовавшись найденным в § 2-3 выражением для внутренней энергии идеального газа и имея в виду, что $pV_\mu = R_\mu T$, находим, что молярная энтальпия идеального газа при не очень высоких температурах, когда энергией колебаний атомов в молекулах можно пренебречь, равна:

$$I_\mu = \frac{5 + \delta_{вр}}{2} R_\mu T + U_{\mu 0}. \qquad (2\text{-}20)$$

2-5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Согласно первому началу термодинамики, определяемому уравнениями (2-8) и (2-9), количество полученного системой тепла dQ равно:

$$dQ = dU + dL;$$
$$dQ = dI + dL'.$$

Эти равенства справедливы как для обратимых, так и для необратимых процессов и представляют собой общее *аналитическое выражение первого начала термодинамики для бесконечно малого процесса.*

Если производимая системой работа связана только с изменением объема системы, а процесс изменения состояния системы обратим, то уравнения (2-8) и (2-9) на основании (1-15) и (1-16) могут быть переписаны в виде:

$$dQ = dU + pdV, \qquad (2\text{-}21)$$

$$dQ = dI - Vdp. \qquad (2\text{-}22)$$

В случае однородного тела давление p является функцией объема V и температуры T, определяемой уравнением состояния; поэтому уравнение (2-21) примет вид:

$$dQ = dU(V, T) + p(V, T)\,dV. \qquad (2\text{-}23)$$

Это уравнение представляет собой аналитическое выражение первого начала термодинамики для обратимых процессов изменения состояния однородной системы, когда в качестве независимых переменных взяты объем системы V и температура T.

Если в качестве независимых параметров выбрать давление p и температуру T, то, имея в виду, что в случае однородной системы V и I есть функции p и T, из (2-22) получим следующее уравнение для обратимых процессов изменения состояния однородной системы в переменных p и T:

$$dQ = dI(p, T) - V(p, T)\,dp. \qquad (2\text{-}24)$$

Уравнение, определяющее внутреннюю энергию или энтальпию тела (а равным образом и их производные) в зависимости от термических параметров, называется *калорическим уравнением* состояния тела.

2-6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ C_p и C_V

Если известны аналитические выражения для внутренней энергии или энтальпии тела как функций параметров состояния, то при помощи первого начала термодинамики могут быть определены значения теплоемкостей тела при постоянном объеме $C_V=(\partial Q/\partial T)_V$ и постоянном давлении $C_p=(\partial Q/\partial T)_p$ и зависимость их от параметров состояния. Чтобы показать это, рассмотрим равновесный процесс нагревания тела, причем возьмем в качестве независимых параметров, характеризующих состояние системы, объем V и температуру T. Так как число независимых параметров принято равным 2, то все последующие выводы относятся, в частности, к однородному телу.

Элементарное количество тепла dQ, полученное системой при бесконечно малом равновесном процессе, будет согласно уравнению (2-23), учитывая, что

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

равно:

$$dQ=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.$$

Из полученного выражения следует, что при постоянном объеме, т. е. при $dV=0$,

$$dQ=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

и, следовательно, теплоемкость при постоянном объеме будет равна:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \qquad (2\text{-}25)$$

Таким образом, теплоемкость тела C_V при постоянном объеме равняется частной производной от внутренней энергии (рассматриваемой как функция T и V) по температуре T при $V=\text{const}$ и является функцией T и V.

Теплоемкость C_p при постоянном давлении выражается аналитически несколько сложнее, а именно:

$$C_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

или

$$C_p=C_V+\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (2\text{-}26)$$

Более простое выражение для теплоемкости C_p можно получить, если в качестве независимых параметров взять не объем V и температуру T, а давление p и температуру T. Тогда согласно уравнению (2-24)

$$dQ=\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT-\left[V-\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T\right] dp,$$

откуда следует, что при $p=\text{const}$

$$dQ=\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT$$

и соответственно

$$C_p=\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p. \qquad (2\text{-}27)$$

Таким образом, теплоемкость тела C_p при постоянном давлении равняется частной производной от энтальпии I по температуре T при $p=\mathrm{const}$ и является функцией p и T.

Из дальнейшего будет ясно, что теплоемкости C_p и C_V у всех тел положительны, причем $C_p \geqslant C_V$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕЛА В ПРОЦЕССЕ $X = \mathrm{const}$

Теплоемкость тела C_X в процессе, характеризующемся постоянством некоторой величины X, равна по определению $(\partial Q/\partial T)_X$ и может быть представлена в виде:

$$\left.\begin{aligned} C_X &= C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X; \\ C_X &= C_p - \left[V - \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X. \end{aligned}\right\} \qquad (2\text{-}28)$$

Теплоемкость тела в процессе, в котором производная $(\partial V/\partial T)_X$ или $(\partial p/\partial T)_X$ не равна нулю, есть, очевидно, «теплоемкость при совершении телом работы».

Теплоемкость C_X в зависимости от характера процесса может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Так как C_V и C_p положительны, то C_X может иметь отрицательный знак только в том случае, если $(\partial V/\partial T)_X < 0$, т. е. если повышение температуры тела сопровождается уменьшением объема, а следовательно, и совершением работы над телом и притом в количестве, превосходящем изменение внутренней энергии тела. Тогда для того чтобы нагреть тело, не только не потребуется подвод тепла извне, но, наоборот, часть затраченной работы сама выделится в форме тепла.

Из уравнений (2-28) следует, что для того чтобы вычислить теплоемкость C_X для любого процесса, необходимо знать теплоемкость C_V или C_p данного тела и его уравнение состояния. Из этих уравнений далее видно, что теплоемкость C_X любой системы, состоящей из нескольких независимых частей, вследствие аддитивности U и V равна сумме теплоемкостей ее отдельных частей. Отсюда, в частности, вытекает, что теплоемкость однородного тела будет пропорциональна числу киломолей M, содержащихся в данном теле, и массе его G. Поэтому наряду с теплоемкостью всего тела можно ввести молярную и удельную теплоемкости, представляющие собой теплоемкости 1 *кмоль* и 1 *кг* тела. В дальнейшем молярные теплоемкости мы будем обозначать через $C_{X\mu}$, а удельные теплоемкости — через c_X:

$$C_X = MC_{X\mu} = Gc_X.$$

Помимо массовой удельной теплоемкости c_X, иногда вводят еще так называемую удельную объемную теплоемкость c'_X, представляющую собой теплоемкость количества вещества, занимающего при нормальных условиях ($p=760$ *мм рт. ст.* и $t=0°$ С) объем, равный 1 *м*³.

Между объемной, молярной и удельной теплоемкостями имеется следующая очевидная связь:

$$c'_X = \frac{C_{X\mu}}{V_{\mu\text{н}}} = \frac{c_X}{v_\text{н}}.$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Наиболее простой вид зависимости теплоемкостей от параметров состояния имеет место для идеального газа. В этом случае $(\partial U/\partial V)_T = 0$, вследствие чего теплоемкости C_V и C_p являются функциями только одной температуры.

Продифференцировав уравнение (2-17) для U_μ по T, получим следующее значение молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме:

$$C_{V\mu} = \frac{3 + \delta_{вр}}{2} R_\mu. \quad (2\text{-}29)$$

Подставив в уравнение (2-26) значения производных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R_\mu}{p},$$

получим:

$$C_{p\mu} - C_{V\mu} = R_\mu, \quad (2\text{-}30)$$

т. е. разность молярных теплоемкостей $C_{p\mu}$ и $C_{V\mu}$ идеального газа равна универсальной газовой постоянной и составляет:

$$R_\mu = 8\,314 \text{ дж/(кмоль·град)} = 1{,}986 \text{ ккал/(кмоль·град)}.$$

Молярная теплоемкость $C_{p\mu}$ идеального газа при постоянном давлении согласно (2-30) больше теплоемкости $C_{V\mu}$ на величину универсальной газовой постоянной и, следовательно, равна:

$$C_{p\mu} = \frac{5 + \delta_{вр}}{2} R_\mu. \quad (2\text{-}31)$$

Уравнения (2-29) — (2-31) являются приближенными и справедливы лишь в той области температур, где колебательные степени свободы движения молекул еще не сказываются, а вращательные степени свободы возбуждены полностью. При высоких температурах необходимо учитывать энергию колебаний атомов в молекуле, в результате чего в выражения для $C_{V\mu}$ и $C_{p\mu}$ идеального газа войдет колебательная составляющая теплоемкости $C_{кол}$, которая является возрастающей функцией температуры.

Из формул для $C_{V\mu}$ и $C_{p\mu}$ видно, что теплоемкости многоатомных идеальных газов зависят лишь от температуры, но не от давления газа. Теплоемкости одноатомного идеального газа, у которого $\delta_{вр} = 0$ и $\delta_{кол} = 0$, не зависят от температуры и являются постоянными величинами.

Воспользовавшись выражением для $C_{p\mu}$ и $C_{V\mu}$, находим, что отношение теплоемкостей $C_{p\mu}/C_{V\mu}$, которое в дальнейшем обозначается через k, равняется:

$$k = \frac{5 + \delta_{вр}}{3 + \delta_{вр}}. \quad (2\text{-}32)$$

Для одноатомных газов, у которых $\delta_{вр} = 0$, $k = 5/3$; для двухатомных газов, у которых $\delta_{вр} = 2$, $k = 7/5$; для трехатомных газов, где $\delta_{вр} = 3$, $k = 4/3$ (за исключением газов с линейными молекулами, у которых $\delta_{вр} = 2$). У двухатомных и многоатомных идеальных газов численное значение отношения теплоемкостей C_p и C_V несколько уменьшается с ростом температуры.

Теплоемкости некоторых газов приведены в табл. 2-1.

Таблица 2-1

Теплоемкость газов в идеальном состоянии (при $p \to 0$ и $t=0$ °C)

Газ	Химическая формула	Теплоемкость, *кдж/(кг·град)*				$k=\frac{c_p}{c_v}$
		молярная		удельная		
		$C_{p\mu}$	$C_{V\mu}$	c_p	c_v	
Водород	H_2	28,62	20,30	14,20	10,07	1,410
Гелий	He	20,93	12,60	5,237	3,161	1,660
Метан	CH_4	34,74	26,42	2,165	1,647	1,315
Аммиак	NH_3	35,00	26,67	2,056	1,566	1,313
Азот	N_2	29,12	20,80	1,039	0,742	1,400
Окись углерода	CO	29,12	20,81	1,040	0,743	1,400
Воздух	—	29,07	20,76	1,004	0,716	1,401
Кислород	O_2	29,27	20,96	0,915	0,655	1,397
Двуокись углерода	CO_2	35,86	27,545	0,815	0,626	1,302

2-7. ПРИЛОЖЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К АНАЛИЗУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Простейшими термодинамическими процессами изменения состояния тела являются следующие пять процессов: изохорический или изохорный ($V=\text{const}$), изобарический или изобарный ($p=\text{const}$), изотермический ($T=\text{const}$), адиабатический ($dQ=0$) и политропический или политропный ($C=\text{const}$).

Для того чтобы установить уравнение процесса, т. е. функциональную связь между термическими параметрами p, V и T, характерную для данного процесса, нужно в самом общем случае знать уравнение состояния тела и аналитическую зависимость теплоемкости C_V или C_p от параметров состояния. Наиболее просто уравнение процесса устанавливается в случае изохорического, изобарического и изотермического процессов; для этого достаточно в уравнении состояния тела положить соответственно условиям процесса $V=\text{const}$, $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$. Однако для вычисления работы и теплоты процесса необходимо еще знать теплоемкость C_p или C_V, так что наличие термического и калорического уравнений состояния является во всех случаях необходимым условием для анализа термодинамических процессов.

ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

При изохорическом процессе вследствие постоянства объема тела V работа изменения объема $L=\int_1^2 p'\,dV$ равняется нулю. Но если $L=0$, то согласно уравнению (2-8), выражающему первое начало термодинамики,

$$Q_{1-2}=U_2-U_1. \tag{2-33}$$

Таким образом, при изохорическом процессе полученная телом теплота равняется изменению внутренней энергии тела. Q_{1-2} называется также тепловым эффектом данного изохорического процесса и обозначается через Q_V. Этот вывод справедлив как для обратимых, так и для необратимых процессов (в последнем случае необходимо, чтобы U_1 и U_2 имели определенные значения; это имеет место, например, когда начальное и конечное состояния тела равновесны).

Уравнение изохорического процесса имеет вид:

$$f(p,\ T,\ V=\text{const})=0, \tag{2-34}$$

где $f(p,\ T,\ V)=0$ — уравнение состояния тела.

В координатах p, V равновесный изохорический процесс изображается вертикальной прямой, а в координатах p, T — кривой 1—2, представляющей собой графическую форму уравнения (2-34) и называемой **изохорой** (рис. 2-6).

Изменение внутренней энергии тела в результате изохорического процесса при условии равновесного (т. е. квазистатического) проведения процесса равняется:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT,$$

или, так как согласно (2-25) $(\partial U/\partial T)_V = C_V$,

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 C_v \, dT,$$

где интеграл берется по «пути процесса», т. е. по линии процесса 1—2 в координатах C_V, T.

Подставив полученное значение $U_2 - U_1$ в уравнение (2-33), приходим к следующему выражению для количества теплоты, получаемого телом при изохорическом процессе:

$$Q_V = \int_1^2 C_V \, dT. \tag{2-35}$$

При изохорическом процессе производится полезная внешняя работа L', которая может быть передана внешнему объекту работы. Действительно, согласно уравнению (1-16) полезная внешняя работа выражается интегралом $-\int_1^2 V dp$, который при $V = \mathrm{const}$ равняется $-V(p_2 - p_1)$, т. е.

$$L' = p_1 V_1 - p_2 V_2, \tag{2-36}$$

где p_1 и p_2 — давления тела в начальном и конечном состояниях, равные при равновесном процессе соответственным давлениям окружающей среды.

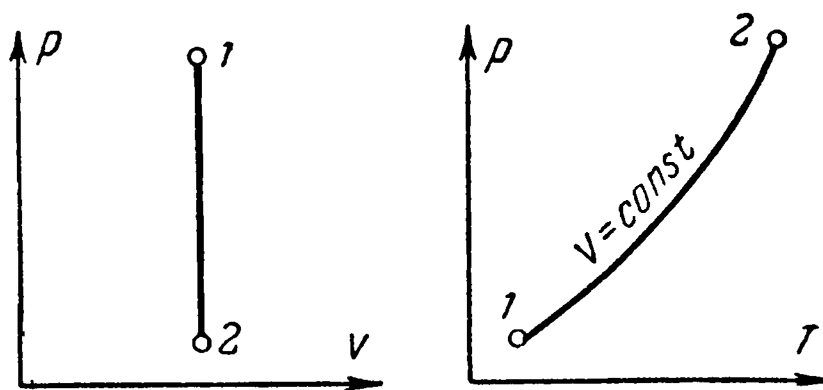


Рис. 2-6.

Как видно из выражения (2-36), полезная внешняя работа, производимая при изохорическом процессе, равняется работе проталкивания. Одним из наглядных примеров полезной внешней работы в изохорическом процессе является «проталкивание» находящейся в некотором канале несжимаемой жидкости от одного сечения канала к другому.

Применим полученные результаты к идеальному газу.

Уравнение изохорического процесса для идеального газа имеет вид:

$$p = \frac{RT}{v_1},$$

где через v_1 обозначено постоянное значение удельного объема (равное начальному значению его).

Теплота, полученная 1 *кг* газа при изохорическом изменении состояния, равняется:

$$q_V=\int_1^2 c_V\,dT.$$

В простейшем случае постоянной теплоемкости

$$q_V=c_V(T_2-T_1).$$

Полезная внешняя работа, произведенная 1 *кг* газа при изохорическом процессе, составит:

$$l'=R(T_1-T_2).$$

ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

При изобарическом процессе тело находится под постоянным внешним давлением, т. е. $p'=\text{const}$.

Вследствие постоянства внешнего давления полезная внешняя работа $-\int_1^2 V\,dp'$ при изохорическом процессе не производится, т. е. $L'=0$. Но тогда согласно уравнению (2-9), выражающему первое начало термодинамики,

$$Q_p=I_2-I_1. \qquad (2\text{-}37)$$

Следовательно, при изобарическом процессе полученное телом тепло (т. е. тепловой эффект данного изобарического процесса Q_p) **равняется изменению энтальпии тела**. При тех же условиях, которые были высказаны относительно уравнения (2-33), этот вывод справедлив как для обратимых, так и для необратимых процессов.

Уравнение изобарического процесса имеет вид:

$$f(p=\text{const},\ V,\ T)=0. \qquad (2\text{-}38)$$

В координатах p, v равновесный изобарический процесс изображается горизонтальной прямой, а в координатах V, T — линией, определяемой уравнением (2-37) и называемой **изобарой** (рис. 2-7).

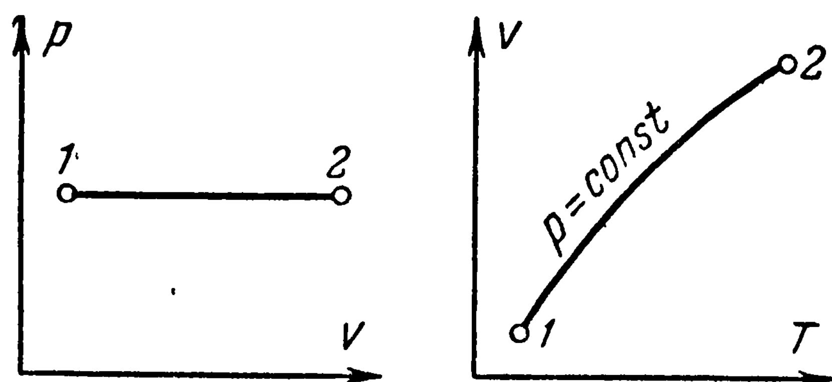


Рис. 2-7.

Изменение энтальпии в изобарическом процессе при условии равновесного проведения процесса равняется:

$$I_2-I_1=\int_1^2\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT,$$

или, так как согласно (2-27) $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p=C_p$,

$$I_2-I_1=\int_1^2 C_p\,dT.$$

С помощью этого выражения уравнение (2-37) может быть представлено в следуюшем виде:

$$Q_p = \int_1^2 C_p\, dT. \qquad (2\text{-}39)$$

Таким образом, количество тепла, полученное телом при равновесном изобарическом процессе, равняется интегралу $\int_1^2 C_p\, dT$, взятому по пути процесса.

Работа изменения объема L, равная $\int_1^2 p\,dV$, при изобарическом процессе составит:

$$L = p(V_2 - V_1). \qquad (2\text{-}40)$$

В случае идеального газа в соответствии с уравнениями (2-33), (2-39) и (2-40) имеем:

$$v = \frac{RT}{p_1};\ q_p = \int_1^2 c_p\, dT;\ l = p(v_2 - v_1).$$

При $c_p = \text{const}$ имеем:

$$q_p = c_p (T_2 - T_1).$$

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Уравнение равновесного изотермического процесса есть

$$f(p,\ V;\ T = \text{const}) = 0. \qquad (2\text{-}41)$$

В координатах p, V этот процесс изображается в соответствии с уравнением (2-41) кривой, называемой изотермой (рис. 2-8).

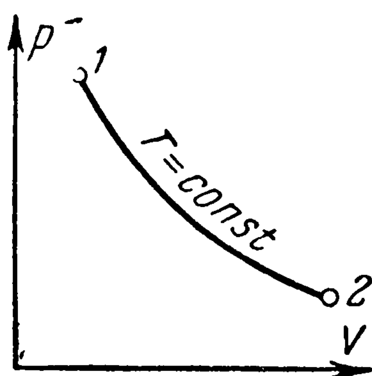


Рис. 2-8.

Работа изменения объема L и полезная внешняя работа L' при равновесном изотермическом процессе соответственно равны:

$$L = \int_1^2 p\,dV \text{ и } L' = -\int_1^2 V\,dp,$$

где подынтегральная функция берется из уравнения процесса, а само интегрирование ведется по линии процесса.

Количество тепла, полученное телом при изотермическом процессе, определяется из уравнения (2-8) или (2-9) по известному значению L или L':

$$Q_T = U_2 - U_1 + L = I_2 - I_1 + L'. \qquad (2\text{-}42)$$

Так как при $T=\text{const}$

$$U_2-U_1=\int_1^2\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV;\quad I_2-I_1=\int_1^2\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp,$$

то для равновесного изотермического процесса имеем:

$$\left.\begin{aligned}Q_T&=\int_1^2\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV+\int_1^2 p\,dV=\int_1^2\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]dV;\\ Q_T&=\int_1^2\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T dp-\int_1^2 V\,dp=\int_1^2\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T-V\right]dp.\end{aligned}\right\}\qquad(2\text{-}43)$$

В случае идеального газа на основании (2-41) и (2-43) и имея в виду, что $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial I/\partial p)_T$ равны нулю, находим:

$$l=RT_1\ln\frac{v_2}{v_1};$$

$$l'=-RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}=RT_1\ln\frac{v_2}{v_1};$$

$$q=RT_1\ln\frac{v_2}{v_1}=-RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}.$$

Из полученных результатов видно, что

$$l=l'=q,$$

т. е. при изотермическом изменении состояния идеального газа работа изменения объема, полезная внешняя работа и количество полученного телом тепла равны.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

При адиабатическом процессе количество тепла, полученное телом в каждой точке процесса, равняется нулю ($dQ=0$, а соответственно и $Q=0$) *. Поэтому в уравнениях (2-8) и (2-9), выражающих первое начало термодинамики, следует положить $Q=0$. Из этого следует, что

$$L=U_1-U_2;\ L'=I_1-I_2.\qquad(2\text{-}44)$$

Следовательно, при адиабатическом процессе работа изменения объема равняется убыли внутренней энергии, а полезная внешняя работа — убыли энтальпии. Этот вывод справедлив как для обратимых, так и для необратимых процессов; в последнем случае для определенности считается, что начальное и конечное состояния тела являются равновесными.

В случае идеального газа с постоянной теплоемкостью уравнения для удельной работы l и удельной полезной внешней работы l' получают следующий простой вид:

$$l=c_v(T_1-T_2);$$

$$l'=c_p(T_1-T_2).$$

Из полученных выражений видно, что

$$l'=kl,$$

* Легко убедиться, что процесс, удовлетворяющий условию $Q=0$, не обязательно является адиабатическим.

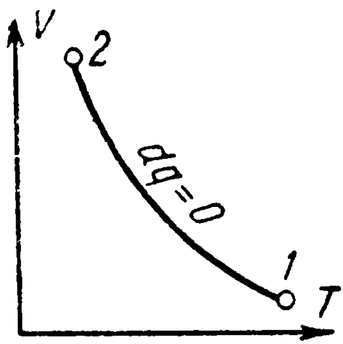
т. е. полезная внешняя работа, производимая телом при адиабатическом процессе, в k раз больше работы изменения объема тела.

Поскольку в адиабатическом процессе $dQ=0$, и теплоемкость адиабатического процесса равняется нулю. Таким образом, всякий процесс с нулевой теплоемкостью является адиабатическим.

Уравнение равновесного адиабатического процесса легко получить, воспользовавшись общим уравнением (2-28) для теплоемкости процесса c_X. Положив $c_X=0$, будем иметь:

$$\left.\begin{aligned} c_v &= -\left[p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\frac{dv}{dT}; \\ c_p &= \left[v-\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT}. \end{aligned}\right\} \qquad (2\text{-}45)$$

Здесь dv/dT и dp/dT — частные производные при некотором, неизвестном пока еще постоянном параметре X, характеризующем адиабатический процесс $dq=0$.



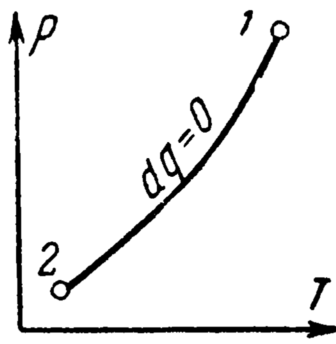


Рис. 2-9.

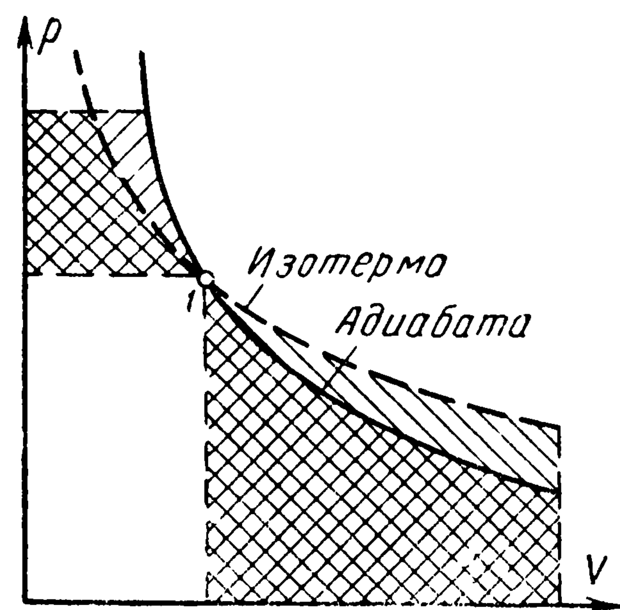


Рис. 2-10.

Первое соотношение в (2-45) определяет уравнение адиабатического процесса в переменных v, T, а второе — в переменных p, T. На плоскости v, T или p, T адиабатический процесс изображается кривой, называемой адиабатой (рис. 2-9).

Разделив второе из уравнений (2-45) на первое и имея в виду, что для идеального газа производные $(\partial u/\partial v)_T$ и $(\partial i/\partial p)_T$ равняются нулю, получим:

$$k = -\frac{v}{p}\cdot\frac{dp}{dv}.$$

В результате интегрирования, приняв $k=\text{const}$, придем к следующему уравнению для равновесного адиабатического изменения состояния идеального газа:

$$pv^k = p_1 v_1^k = \text{const}. \qquad (2\text{-}46)$$

Уравнение (2-46) называется уравнением адиабаты Пуассона. В координатах p, v оно имеет вид кривой, показанной на рис. 2-10; пунктирной линией изображена изотерма, проходящая через ту же точку *1*.

Заменив в уравнении (2-46) p через RT/v или v через RT/p, получим также:

$$Tv^{k-1} = T_1 v_1^{k-1}; \quad pT^{\frac{k}{1-k}} = p_1 T_1^{\frac{k}{1-k}}.$$

Приведенные уравнения относятся к случаю, когда показатель адиабаты k может считаться постоянной величиной. В действительности

показатель адиабаты k несколько, вообще незначительно, уменьшается с увеличением температуры.

Из рис. 2-10, а также из выражений для l и l' видно, что при адиабатическом и изотермическом изменениях состояния идеального газа при одном и том же перепаде давлений абсолютная величина полезной внешней работы l' при расширении будет больше в случае изотермического процесса, а при сжатии — в случае адиабатического процесса.

ПОЛИТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Процесс $X=\text{const}$, во всех точках которого производная $(\partial Q/\partial T)_X$ имеет постоянное значение, называется **политропическим процессом**. Другими словами, политропический процесс есть процесс с постоянной теплоемкостью C_X.

Частными случаями политропического процесса являются: адиабатический процесс, теплоемкость которого согласно условию $dQ=0$ равна нулю; изотермический процесс, теплоемкость которого равна $\pm\infty$, а также процессы $V=\text{const}$ и $p=\text{const}$ с идеальным газом, если теплоемкости C_V и C_p постоянны.

Количество тепла q, которое получает 1 *кг* тела в результате политропического процесса, равняется произведению теплоемкости процесса c_X на разность температур в конечном и начальном состояниях:

$$q=c_X(T_2-T_1). \tag{2-47}$$

Уравнение обратимого политропического процесса можно найти, если воспользоваться выражением (2-28) для теплоемкости c_X

$$c_X=c_v+\left[p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X$$

и уравнением состояния тела.

Рассмотрим политропический процесс изменения состояния идеального газа, теплоемкости которого c_v и c_p постоянны. Так как для идеального газа $(\partial u/\partial v)_T=0$, то согласно уравнению (2-28)

$$c_X=c_v+p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X.$$

Решив это уравнение относительно $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X$, получим:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X=\frac{c_X-c_v}{p},$$

или, так как по уравнению Клапейрона $p=RT/v$, а $R=c_p-c_v$,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X=\frac{c_X-c_v}{c_p-c_v}\cdot\frac{v}{T}. \tag{2-48}$$

Полученное уравнение представляет собой дифференциальное уравнение политропического процесса для идеального газа в переменных T и v. Это уравнение легко интегрируется. Действительно, поскольку c_X, c_v и c_p постоянны,

$$vT^{-\frac{c_X-c_v}{c_p-c_v}}=v_1T_1^{-\frac{c_X-c_v}{c_p-c_v}}.$$

Заменив в этом уравнении температуру T через pv/R, получим:

$$pv^{\frac{c_p-c_X}{c_v-c_X}}=p_1v_1^{\frac{c_p-c_X}{c_v-c_X}}. \tag{2-49}$$

Постоянную величину $\frac{c_p - c_\chi}{c_v - c_\chi}$ называют **показателем политропы** и обозначают буквой n:

$$n = \frac{c_p - c_\chi}{c_v - c_\chi}.$$

Тогда уравнение (2-49) примет вид:

$$pv^n = p_1 v_1^n = \text{const}. \qquad (2\text{-}50)$$

Это уравнение называется **уравнением политропы**.

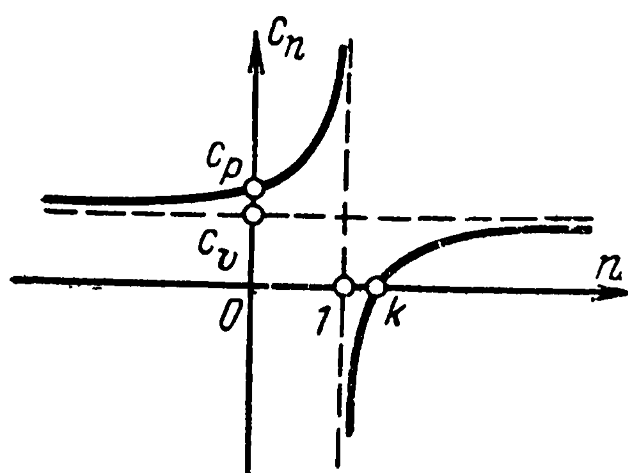


Рис. 2-11

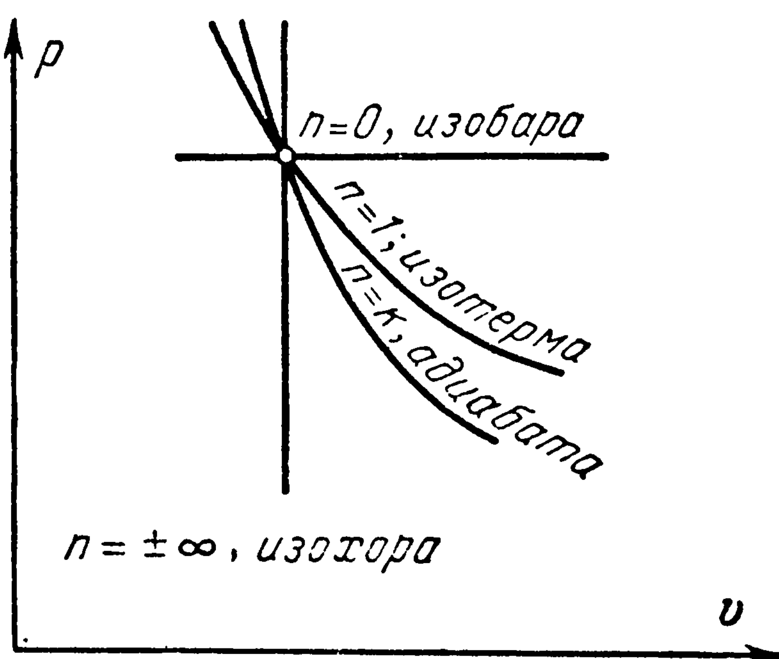


Рис. 2-12.

Каждый из политропических процессов изменения состояния идеального газа характеризуется вполне определенным значением n, поэтому теплоемкость политропического процесса целесообразно обозначать c_n.

Согласно выражению для n теплоемкость c_n политропического процесса связана со значениями теплоемкостей c_v и c_p следующим соотношением:

$$c_n = \frac{n-k}{n-1} c_v.$$

Из этого уравнения видно, что если $1 < n < k$, то $c_n < 0$; при $n = k$ $c_n = 0$; при $n < 1$ и $n > k$ $c_n > 0$.

Характер зависимости теплоемкости c_n от показателя политропы n изображен на рис. 2-11.

На рис. 2-12 изображен в координатах p—v ход различных политропических кривых идеального газа, соответствующих значениям показателя от $n = 0$ до $n = \pm\infty$. Изотермический процесс соответствует значению $n = 1$, адиабатический $n = k$, изохорический $n = \pm\infty$, изобарический $n = 0$.

Заметим, что в случае идеального газа отношение изменения внутренней энергии газа $u_2 - u_1$ при политропическом процессе к количеству полученного тепла q имеет постоянное для данного процесса значение. Действительно, изменение внутренней энергии и количество полученного тепла q в рассматриваемом случае равны:

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1);$$
$$q_{1-2} = c_n (T_2 - T_1).$$

Отсюда следует, что отношение $\frac{u_2 - u_1}{q_{1-2}} = \frac{c_v}{c_n}$ имеет (вследствие постоянства c_v и c_n) вполне определенную и постоянную для данного политропического процесса величину.

Не меняется при политропическом процессе в случае идеального газа и отношение произведенной работы l к количеству поглощенного тепла q.

Количество тепла q, сообщаемое идеальному газу при политропическом процессе изменения его состояния от температуры T_1 до температуры T_2, равняется:

$$q=\frac{n-k}{n-1}c_v(T_2-T_1). \tag{2-51}$$

Заменив T через $\frac{pv}{R}$ и имея в виду, что

$$R=c_v(k-1);\ p_1v_1^n=p_2v_2^n,$$

получим также:

$$q=-\frac{(n-k)}{(k-1)(n-1)}p_1v_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]. \tag{2-52}$$

Из уравнений (2-51) и (2-52) видно, что при политропическом расширении идеального газа c_n, q и T_2 будут иметь следующие положительные или отрицательные значения в зависимости от величины n:

Таблица 2-2

n	c_n	q	T_2-T_1
$0<n<1$	+	+	+
$1<n<k$	—	+	—
$n=k$	0	0	—
$n>k$	+	—	—

Работа изменения объема l, совершаемая идеальным газом при политропическом процессе, равна:

$$\left.\begin{aligned} l&=\frac{p_1v_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right];\\ l&=\frac{R}{n-1}(T_1-T_2). \end{aligned}\right\} \tag{2-53}$$

Полезная внешняя работа политропического процесса в случае идеального газа равна:

$$\left.\begin{aligned} l'&=\frac{n}{n-1}p_1v_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right];\\ l'&=\frac{n}{n-1}R(T_1-T_2). \end{aligned}\right\} \tag{2-54}$$

ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ И ВЫДЕЛЕНИЕМ ТЕПЛА

Пусть имеется идеальный газ, начальное состояние которого изображается точкой *1* на плоскости $P—V$ (рис. 2-13). Проведем через точку *1* линию, изображающую обратимый адиабатический процесс, т. е. адиабату ab. При изменении состояния вдоль адиабаты ab количество полученного газом тепла равняется нулю: $dQ_{ab}=0$. Если состояние тела меняется обратимым образом от точки *1* до точки *2*, лежащей под обратимой адиабатой (например, до точки *2*), то газ отдает тепло, т. е. $dQ_{1-2}<0$; если состояние меняется до точки *3*, лежащей над адиабатой, то газ поглощает тепло, т. е. $dQ_{1-3}>0$. Чтобы убедиться в этом, рас-

смотрим сначала изотермический процесс $c1d$. При бесконечно малом изотермическом процессе внутренняя энергия тела изменяется на величину $(\partial U/\partial V)_T dV$, а количество полученного телом тепла dQ равняется $p+(\partial U/\partial V)_T dV$. У идеального газа $(\partial U/\partial V)_T=0$ и поэтому $dQ=$ $=pdV$, откуда следует, что при изотермическом расширении газ поглощает тепло (т. е. $Q_{1-d}>0$), а при изотермическом сжатии он отдает тепло (т. е. $Q_{1-c}<0$).

С другой стороны, всякий конечный произвольный процесс изменения состояния любого тела можно рассматривать как совокупность бесконечно большого числа бесконечно малых изотермических и адиабатических процессов (или участков), чередующихся друг с другом (рис. 2-14).

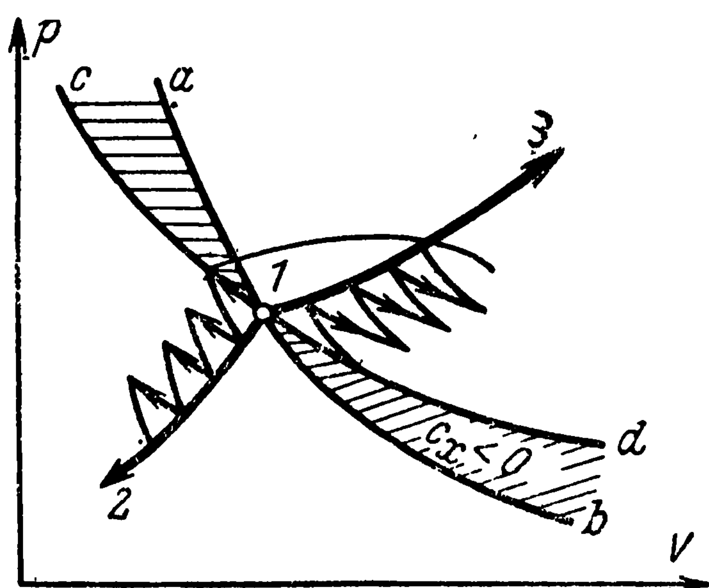


Рис. 2-13.

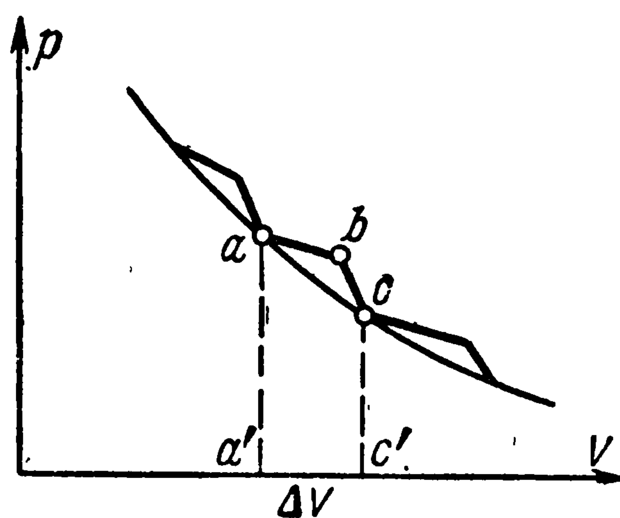


Рис. 2-14.

В самом деле, в элементарном процессе ac тело совершает работу dL_{ac}, численно равную площади $acc'a'$, и получает количество тепла $dQ_{ac}=dU_{ac}+dL_{ac}$, где $dU_{ac}=U_c-U_a$.

При адиабатическо-изотермическом переходе из a в c (по пути abc) совершается работа dL_{abc}, численно равная площади $abcc'a$, которая больше работы процесса ac на величину площади $abca$, т. е.

$$dL_{abc}=dL_{ac}+\text{пл. } abca,$$

и поглощается тепло

$$dQ_{abc}=dU_{ac}+dL_{ac}+\text{пл. } abca=dQ_{ac}+\text{пл. } abca.$$

При бесконечно малой длине участка ac площадь $abca$ есть величина бесконечно малая второго порядка малости по сравнению с площадью $acc'a'$, откуда и следует, что с точностью до бесконечно малых второго порядка

$$dL_{ac}=dL_{abc};$$

$$dQ_{ac}=dQ_{abc},$$

т. е. любой обратимый бесконечно малый процесс можно представить в виде совокупности бесконечно малых обратимых изотермических и адиабатических процессов.

Процесс изменения состояния идеального газа, изображаемый линией $1-2$ (см. рис. 2-13), идущей вниз от адиабаты ab, будет после разложения его на элементарные изотермические и адиабатические процессы содержать изотермические участки, отвечающие только сжатию газа; на каждом из этих участков $dQ<0$, и поэтому для всего процесса в целом $Q_{1-2}<0$. Наоборот, на всех изотермических участках линии $1-3$, идущей вверх от адиабаты, $dQ>0$, так как здесь имеет место расширение, и поэтому для всего процесса в целом $Q_{1-3}>0$.

Таким образом, обратимый процесс изменения состояния тела сопровождается поглощением тепла, если линия процесса располагается над обратимой адиабатой, проведенной через точку 1, изображающую

начальное состояние тела, и выделением тепла, если линия процесса проходит ниже адиабаты.

Температура тела вдоль линии процесса может как возрастать, так и убывать. В случае идеального газа чем выше лежит изотерма, тем больше ее температура. Вдоль линии *1—3*, лежащей правее изотермы cd, температура возрастает от *1* к *3*, т. е. $T_3>T_1$, а вдоль линии *1—2*, которая проходит ниже изотермы cd, она убывает. При изменении состояния тела вдоль линии *1—2* $dQ<0$ и $dT<0$, поэтому теплоемкость процесса *1—2* имеет положительный знак; тот же знак оказывается у теплоемкости на линии *1—3*, где $dQ>0$ и $dT>0$. Эти выводы справедливы не только для идеального газа, но и для всех других веществ, у которых производная $(\partial V/\partial T)_p$ положительна; при $(\partial V/\partial T)_p<0$ все выводы изменяются на противоположные[1].

На любой из линий, проходящих между адиабатой и изотермой (в заштрихованной на рис. 2-13 области), dQ и dT имеют противоположные знаки, а теплоемкость отрицательна. Этот результат достаточно очевиден, так как теплоемкость процесса во всех точках обратимой адиабаты равняется нулю, а во всех точках обратимой изотермы имеет бесконечно большое значение (положительное при подводе тепла и отрицательное при отводе его). Поэтому область отрицательных теплоемкостей процесса, т. е. значений c_x, заключенных между нулем и отрицательной бесконечностью ($-\infty<c_x<0$), должна быть ограничена этими двумя линиями и лежит между обратимыми адиабатой и изотермой.

АДИАБАТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗА И ЖИДКОСТИ

Предположим, что имеется поток движущегося газа (или жидкости), о котором известно, что он является стационарным, т. е. давление, температура и скорость течения, или, говоря более общо, состояние движущегося газа (или жидкости), в каждой точке потока не меняются со временем. Примером такого потока является установившееся течение газа или жидкости по трубе; при этом принимается, что в сечении, перпендикулярном оси трубы, скорость газа или жидкости и все термические параметры имеют одни и те же значения.

Допустим, сначала, что рассматриваемый стационарный поток является адиабатическим, т. е. теплоизолированным, так что обмена теплом между движущимся газом (или жидкостью) и окружающей средой не происходит. Процесс течения вследствие конечной величины скорости может быть как обратимым, так и необратимым.

При переходе газа от сечения *I* к сечению *II* термические параметры изменяются соответственно от значений p_1, T_1, v_1 до значений p_2, T_2, v_2, а скорость течения — от w_1 до w_2.

Приращение кинетической энергии 1 *кг* газа, т. е. разность $w_2^2/2 - w_1^2/2$, представляет собой располагаемую удельную полезную работу l', которая может быть произведена движущимся газом над внешним объектом работы. Так как согласно уравнению (2-9)

$$dl' = dq - di,$$

то для адиабатического течения

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = i_1 - i_2,$$

или

$$i_2 + \frac{w_2^2}{2} = i_1 + \frac{w_1^2}{2}. \qquad (2\text{-}55)$$

---

[1] Из дальнейшего (см. § 4-11) будет ясно, что при $(\partial V/\partial T)_p>0$ сумма $p+(\partial U/\partial V)_T$, пропорциональная dQ, положительна, а при $(\partial V/\partial T)_p<0$ отрицательна.

Следовательно, при теплоизолированном стационарном течении газа (или жидкости) сумма удельной энтальпии i и удельной кинетической энергии $w^2/2$ сохраняет неизменное значение.

Уравнение (2-55) справедливо как для вязких, так и для невязких газов жидкостей, т. е. для условий течения с трением и без него. Иначе говоря, оно справедливо как для обратимых, так и необратимых теплоизолированных потоков.

ТЕЧЕНИЕ С СОВЕРШЕНИЕМ ВНЕШНЕЙ ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ И ПОДВОДОМ ТЕПЛА

Если газ (или жидкость) при течении совершает полезную работу $L'_{\text{тех}}$ над внешним объектом работы (эту работу называют также технической работой), то уравнение (2-9), выражающее закон сохранения энергии, будет иметь вид (если потенциальная энергия текущего газа или жидкости не меняется):

$$\frac{w_2^2}{2}-\frac{w_1^2}{2}+l'_{\text{тех}}=i_1-i_2,$$

или

$$i_2+\frac{w_2^2}{2}=i_1+\frac{w_1^2}{2}-l'_{\text{тех}} \qquad (2\text{-}56)$$

(здесь $l'_{\text{тех}}=L'_{\text{тех}}/G$ — техническая работа 1 *кг* газа на пути *1—2*).

Если на пути *1—2* к текущему газу (или жидкости) подводится количество тепла Q, то на основании общего уравнения (2-9)

$$\frac{w_2^2}{2}-\frac{w_1^2}{2}+l'_{\text{тех}}=q+i_1-i_2,$$

или

$$i_2+\frac{w_2^2}{2}=i_1+\frac{w_1^2}{2}+q-l'_{\text{тех}} \qquad (2\text{-}57)$$

(где через $q=Q/G$ обозначено количество тепла, полученного 1 *кг* текущего тела на пути *1—2*).

Под количеством тепла q в уравнении (2-57) подразумевается как тепло, полученное текущим газом (или жидкостью) от внешней среды путем теплообмена с ней, так и тепло, выделяемое в потоке внутренними источниками тепла, например вследствие сгорания части газа, т. е. q есть общее или суммарное количество тепла, полученное текущим газом на пути *1—2*. Теплота трения $q_{\text{тр}}$ в величину q не входит. Действительно, в основном уравнении (2-9) q представляют собой количество теплоты, полученное телом от других тел (источников тепла), а l' — полезную внешнюю работу, отданную внешнему объекту; ни тепло трения $q_{\text{тр}}$, ни работа против сил трения $l_{\text{тр}}$ к разряду q или l' не относятся.

Можно было бы, однако, рассматривать трение как некоторый особый источник теплоты и учитывать $q_{\text{тр}}$; нетрудно убедиться, что и при таком рассмотрении уравнение (2-57) не изменит своего вида. В самом деле при наличии трения на преодоление сил трения должна затрачиваться работа $l_{\text{тр}}$; так как работа против сил трения полностью переходит в теплоту, то внутри данного количества текущего газа выделится количество тепла $q_{\text{тр}}$, эквивалентное $l_{\text{тр}}$. Чтобы учесть влияние трения на течение газа (или жидкости), в правую часть уравнения (2-57) можно было бы, подобно тому как это было сделано для $l'_{\text{тех}}$ и q, подста-

вить значения $l_{тр}$ и $q_{тр}$. Вследствие эквивалентности работы трения $l_{тр}$ и теплоты трения $q_{тр}$ обе эти величины взаимно сокращаются и, таким образом, выпадают из уравнения (2-57). Это вполне объясняет нам, почему уравнение (2-56), а также уравнение (2-57) справедливы как для обратимых течений, т. е. не сопровождающихся действием сил трения, так и для течений с трением и имеют один и тот же вид в обоих этих случаях.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

3-1. СУЩНОСТЬ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Второе начало термодинамики определяет направление, в котором протекают реальные макроскопические процессы. Оно выражается совокупностью положений, обобщающих опытные факты и относящихся, во-первых, к состояниям равновесия термодинамических систем и, во-вторых, к происходящим в этих системах процессам.

ПЕРВАЯ ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Исходя из одного первого начала термодинамики, допустимо считать, что любой мыслимый процесс, который не противоречит закону сохранения энергии, принципиально возможен и мог бы иметь место в природе.

Можно было бы предположить, например, что при теплообмене между двумя телами с различными температурами тепло может переходить как от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой, так и наоборот от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой. Единственное ограничение, налагаемое первым началом термодинамики на этот процесс, заключается в требовании равенства количеств тепла, отданного первым и полученного вторым телом (при условии, что при этом не производится полезной внешней работы).

Ответ на вопрос о направлении, в котором действительно происходит переход тепла между двумя телами и в других более сложных случаях, дает второе начало термодинамики, согласно которому *тепло само собой переходит лишь от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой, но никогда наоборот; некомпенсированный переход тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой невозможен*. Из этого утверждения, которое представляет собой одну из формулировок второго начала термодинамики, следует, что никакими способами невозможно заставить тепло перейти от менее нагретого тела к более нагретому так, чтобы другие участвующие в процессе тела по окончании процесса возвратились к своему первоначальному состоянию, т. е. *без того, чтобы у окружающих тел появились какие-то остаточные или «компенсационные» изменения* (например, без затраты работы или осуществления какого-либо другого, эквивалентного по возможности произвести полезную внешнюю работу, процесса). Наоборот, от более нагретого тела к менее нагретому тепло может переходить самой собой, т. е. если даже в этом процессе и участвуют какие-либо другие тела, то по окончании процесса эти тела могут возвратиться в свое исходное состояние. Это означает, что, в частности, процесс теплообмена при конечной разности температур представляет собой строго односторонний необратимый процесс.

ВТОРАЯ ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Тепловой двигатель, или просто двигатель, представляет собой непрерывно действующее устройство, результатом действия которого является превращение тепла в работу.

Назовем двигатель, который полностью превращает в работу тепло, полученное от какого-либо тела, и притом так, что телам с меньшей температурой, участвующим в процессе, не передается сколько-нибудь тепла, *вечным двигателем второго рода*.

С помощью вечного двигателя второго рода можно получать работу за счет охлаждения одного тела (т. е. единственного источника тепла) без того, чтобы часть отданного источником тепла переходила к другим телам. Тепло, передаваемое от источника тепла другим телам в процессе преобразования тепла в работу, называют «остаточным изменением», «компенсационным эффектом» или просто «компенсацией».

Второе начало термодинамики можно сформулировать теперь так: *Вечный двигатель второго рода невозможен.* Другими словами, *нельзя осуществить тепловой двигатель, единственным результатом действия которого было бы превращение тепла какого-либо тела в работу без того, чтобы часть тепла передавалась другим телам.* Это утверждение находится в полном соответствии со вторым началом термодинамики в его первой формулировке. Действительно, если бы можно было получать положительную работу за счет охлаждения только одного единственного источника тепла и притом так, чтобы все отданное источником тепло превращалось в работу без передачи некоторой доли этого тепла присутствующим телам с более низкой, чем у источника, температурой, то, превратив полученную работу в тепло при температуре более высокой, чем температура источника, мы тем самым осуществили бы перенос тепла к телу с более высокой температурой без каких-либо остаточных изменений в состоянии участвующих в процессе тел, что, как мы уже знаем, невозможно.

Из второй формулировки второго начала термодинамики вытекают для термически однородных систем два важных следствия, первое из которых относится к изотермическим, а второе — к адиабатическим процессам.

Следствие 1. При круговом изотермическом процессе, совершаемом системой обратимым образом, общее количество тепла Q, полученного системой, и произведенная ею работа L' (и L) равняются нулю; в случае необратимого процесса $Q<0$ и $L<0$. Чтобы убедиться в правильности этого утверждения, рассмотрим круговой изотермический процесс изменения состояния какой-либо термически однородной системы, в которой поддержание постоянной температуры осуществляется с помощью единственного источника тепла. Так как согласно первому началу работа системы при круговом процессе $L' = \oint dL'$ равна количеству полученного ею тепла $Q = \oint dQ$, то если эта работа положительна, она производится за счет охлаждения имеющегося единственного источника тепла, что согласно второму началу термодинамики в рассматриваемом случае, когда никакие компенсации из-за отсутствия тел с более низкой, чем у источника температурой, не могут иметь места, невозможно; следовательно, эта работа, а соответственно и количество тепла или равны нулю, или отрицательны, т. е.

$$\oint dL' \leqslant 0; \quad \oint dQ \leqslant 0.$$

В обратимом процессе работа и количество тепла должны быть обязательно равны нулю, так как если бы они были отрицательными, то при перемене направления процесса (что вследствие обратимости процесса всегда возможно) работа и количество тепла стали бы положительными, что противоречит второму началу термодинамики. Для необратимых процессов работа $\oint dL'$ и количество тепла $\oint dQ$ имеют отрицательный знак, т. е. работа затрачивается, а тепло отдается.

Следствие 2. Существуют такие состояния термически однородной системы, которые недостижимы путем адиабатического перехода из данного состояния. Действительно, если бы был возможен адиабатический переход системы из данного состояния *1* в любое другое состояние, в том числе в состояние *2* (рис. 3-1) при той же температуре, но при другом значении объема и в которое система может быть обратимо переведена из начального состояния *1* изотермически при отводе количества тепла $Q_{1-2}<0$, то, совершив круговой процесс, состоящий из адиабатического перехода *1—2* и обратимого изотермического перехода *2—1*, мы получили бы полезную внешнюю работу L', состоящую из работы адиабатического процесса $I_1—I_2$ и работы изотермического процесса $—Q_{1-2}—(I_1—I_2)$, т. е.

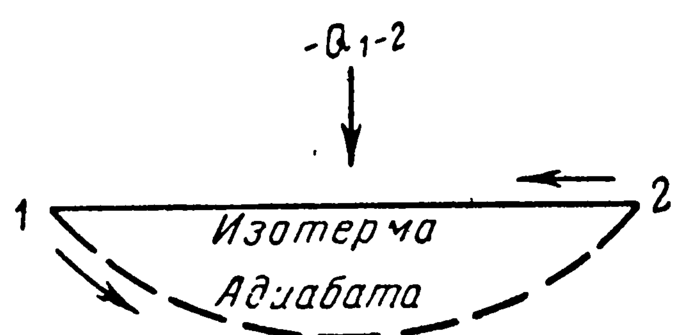


Рис. 3-1.

$$L'=I_1-I_2-Q_{1-2}-(I_1-I_2)=-Q_{1-2},$$

причем L' было бы положительной величиной, так как по предположению $Q_{1-2}>0$. Следовательно, в результате рассматриваемого кругового процесса производилась бы полезная внешняя работа при наличии только одного источника тепла, что согласно второму началу термодинамики невозможно; поэтому невозможен и адиабатический переход системы в любое состояние из данного.

ВЕЧНЫЕ ДВИГАТЕЛИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Первое начало термодинамики утверждает, что невозможно получать работу из ничего, т. е. нельзя создать вечный двигатель, который производил бы полезную работу без внешнего источника энергии (такой двигатель называют вечным двигателем первого рода).

Второе начало термодинамики утверждает, что нельзя непрерывно получать работу от тел, находящихся в тепловом равновесии, несмотря на то, что эти тела обладают вполне определенным запасом внутренней энергии, т. е. невозможно создать вечный двигатель второго рода.

При сопоставлении вечных двигателей первого и второго рода становится более ясным фундаментальное различие обоих начал термодинамики, заключающееся в следующем.

Формулировку первого начала термодинамики можно, как это ясно из предыдущего, обратить, т. е. можно сказать, что работа не может ни производиться из ничего, ни бесследно уничтожаться. Формулировка второго начала термодинамики в виде утверждения о невозможности осуществления вечного двигателя второго рода не допускает такого обращения, по крайней мере в обычных условиях; другими словами, полное обращение процессов превращения работы в теплоту невозможно. Чтобы пояснить это, рассмотрим процесс, при котором вся производимая внешними телами работа переходит в тепло, отдаваемое затем некоторому телу. Устройство, в котором совершался бы подобный про-

цесс непрерывного превращения работы в тепло, по своему действию прямо противоположно вечному двигателю второго рода и поэтому всегда может быть осуществлено. Таким устройством является, например, прибор Джоуля для определения механического эквивалента теплоты. В этом приборе падающий груз приводит во вращение мешалку, находящуюся внутри резервуара с жидкостью, в результате чего энергия падающего груза передается в виде теплоты трения жидкости и вызывает ее нагревание. Обратить этот процесс, т. е. добиться поднятия груза на первоначальную высоту путем соответствующего охлаждения жидкости и притом так, чтобы в окружающих телах не осталось никаких изменений, невозможно, так как это означало бы осуществление вечного двигателя второго рода.

В рассмотренном примере механическая работа превращалась в теплоту путем действия сил трения. Поэтому полученный результат можно сформулировать еще и следующим образом: никаким способом нельзя полностью обратить процесс, при котором за счет трения возникает теплота.

ТЕПЛОВОЙ ДВИГАТЕЛЬ

Для того чтобы непрерывно производить работу, нужно иметь по меньшей мере два тела с разными температурами, т. е. два источника тепла. Однако наличия разности температур само по себе еще недостаточно для осуществления процесса превращения тепла в работу; так, например, если два тела с разными температурами просто привести в соприкосновение, то тепло перейдет от горячего тела к холодному без совершения какой-либо полезной внешней работы. Чтобы устроить тепловой двигатель, непрерывно совершающий работу, нужно между телами разной температуры осуществить некоторый замкнутый процесс, или цикл, для чего потребуется еще одно тело. Это вспомогательное тело, совершающее во время работы теплового двигателя многократно повторяющийся круговой процесс, состоящий в случае двух источников тепла из чередующихся изотермических и адиабатических процессов, называется рабочим телом. На одном из участков кругового процесса рабочее тело расширяется, производя при этом положительную работу $L_{\text{расш}}$ за счет тепла, полученного от более нагретого тела (которое поэтому называется теплоотдатчиком), и частично за счет своей внутренней энергии. На другом участке рабочее тело возвращается в исходное состояние, обусловливая тем самым непрерывность действия двигателя. Для возвращения рабочего тела в исходное состояние над ним должна быть совершена работа сжатия $L_{\text{сж}}$, одна часть которой передается рабочим телом менее нагретому телу (теплоприемнику) в виде тепла, а другая идет на восстановление начального значения внутренней энергии рабочего тела. Работа на последнем участке кругового процесса совершается за счет некоторой доли положительной работы, полученной на первом участке. Разность работы расширения $L_{\text{расш}}$ и работы сжатия $L_{\text{сж}}$ равняется работе изменения объема рабочего тела за цикл, а так как $\oint dL = \oint dL'$, то разность $L_{\text{расш}} - L_{\text{сж}}$ составляет положительную полезную работу двигателя за один цикл, передаваемую при помощи специального механизма внешнему объекту работы:

$$L' = L_{\text{расш}} - L_{\text{сж}}.$$

Для того чтобы полезная работа за цикл была по возможности большей, в качестве рабочего тела целесообразно, во всяком случае на стадии расширения, брать газы или пары, обладающие способностью значительного увеличения своего объема, а следовательно, и наибольшей в данных условиях работой расширения.

Работа, производимая тепловым двигателем за один цикл, по своей абсолютной величине согласно первому началу термодинамики [см. уравнения (2-6) и (2-7)] будет независимо от того, обратимы или необратимы процессы в двигателе, равна разности между абсолютным значением количества тепла $|Q_1|$, отданного рабочему телу теплоотдатчиком, и абсолютным значением количества тепла $|Q_2|$, полученного от рабочего тела теплоприемника, т. е.

$$|L'| = |Q_1| - |Q_2|. \tag{3-1}$$

Из рассмотрения рабочего процесса теплового двигателя видно, что тепло, отдаваемое более нагретым телом, превращается в работу не полностью; некоторая доля этого тепла передается посредством рабочего тела менее нагретому телу. Переход тепла от более нагретых тел к менее нагретым в результате действия теплового двигателя и обусловленные этим переходом изменения состояния тел по сравнению с начальным и представляют собой те изменения участвующих в процессе тел или компенсационные эффекты, которыми согласно второму началу термодинамики обязательно сопровождается любой как обратимый, так и необратимый круговой процесс превращения тепла в работу; равенство $|Q_2|$ нулю означало бы, что работа производится только за счет охлаждения одного источника тепла, а именно более нагретого тела. Этот результат, относящийся к круговым процессам, выражают еще следующим образом: *превращение тепла в работу всегда сопровождается компенсирующим переходом некоторого количества тепла от более нагретого к менее нагретому телу.*

В рассмотренной схеме непрерывно действующего теплового двигателя одно и то же рабочее тело периодически повторяет тот же круговой процесс. В циклах реальных двигателей рабочее вещество часто периодически обновляется, т. е. заменяется равным количеством находящегося в том же состоянии «свежего» вещества. С термодинамической точки зрения замена рабочего вещества может рассматриваться как возвращение отработавшего в двигателе вещества в исходное состояние. Поэтому цикл с заменой рабочего вещества принципиально ничем не отличается от цикла с одним и тем же рабочим телом и мы можем при анализе различных тепловых двигателей обновление рабочего вещества не принимать во внимание.

ЗНАЧЕНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Значение второго начала термодинамики для теории тепловых двигателей заключается в том, что оно определяет степень полезного использования тепла в двигателе.

Поскольку в тепловых двигателях в работу может быть превращена лишь часть подведенного тепла, полезное действие, а следовательно, и экономичность двигателя характеризуются отношением количества тепла, превращенного в полезную работу, ко всему подведенному теплу. Это отношение называется *эффективным к. п. д. двигателя.* Предельное значение его устанавливается на основе второго начала термодинамики.

Максимальная работа производится двигателем при обратимом процессе; в реальных необратимых процессах производимая работа имеет всегда меньшую величину.

Из второго начала термодинамики вытекает, как будет показано ниже, существование особого критерия необратимости, при помощи которого становится возможным количественно анализировать работу каждого из двигателей и тем самым находить пути осуществления рабочего процесса наиболее эффективным образом.

С помощью второго начала термодинамики можно также, исходя из известных физических свойств вещества, предсказывать другие свойства его и устанавливать количественные соотношения между ними. В этом и заключается принципиально важное значение второго начала термодинамики для исследования физических свойств реальных тел.

Второе начало термодинамики раскрывает далее термодинамическое содержание понятия абсолютной температуры и дает, как мы увидим ниже, самый общий и универсальный способ определения и сравнения температур различных тел.

Второе начало термодинамики основывается на многочисленных фактах и представляет собой обобщение данных опыта; физическое содержание этого закона, равно как и границы действия его, становится понятным из рассмотрения общих закономерностей теплового движения молекул. Приложимость второго начала термодинамики ограничена системами земных размеров; как мы убедимся из дальнейшего, на всю бесконечную Вселенную этот закон не распространяется.

3-2. ТЕПЛОВОЙ ДВИГАТЕЛЬ КАРНО

Тепловой двигатель, совершающий обратимый круговой процесс превращения тепла в работу между двумя источниками тепла с температурами T_1 и $T_2<T_1$, называется **обратимым тепловым двигателем Карно**.

Рабочее тело за один период двигателя проходит замкнутый круговой процесс (цикл), состоящий из изотермического расширения на участке *1—2*, адиабатического расширения на участке *2—3*, изотермического сжатия на участке *3—4* и адиабатического сжатия на участке *4—1* (рис. 3-2). Этот цикл называется **циклом Карно**. На участке *1—2* рабочее тело находится в тепловом контакте с источником тепла с высокой температурой T_1 и, следовательно, участок *1—2* цикла представляет собой отрезок обратимой изотермы с температурой T_1; при этом рабочее тело получает от источника тепло Q_1. На участке *3—4* рабочее тело приводится в контакт с нижним источником тепла с температурой T_2, так что участок *3—4* есть отрезок обратимой изотермы температуры T_2; в течение процесса *3—4* рабочее тело отдает нижнему источнику тепла количество тепла Q_2. Полезная внешняя работа L', производимая за один цикл, равняется на основании первого начала термодинамики:

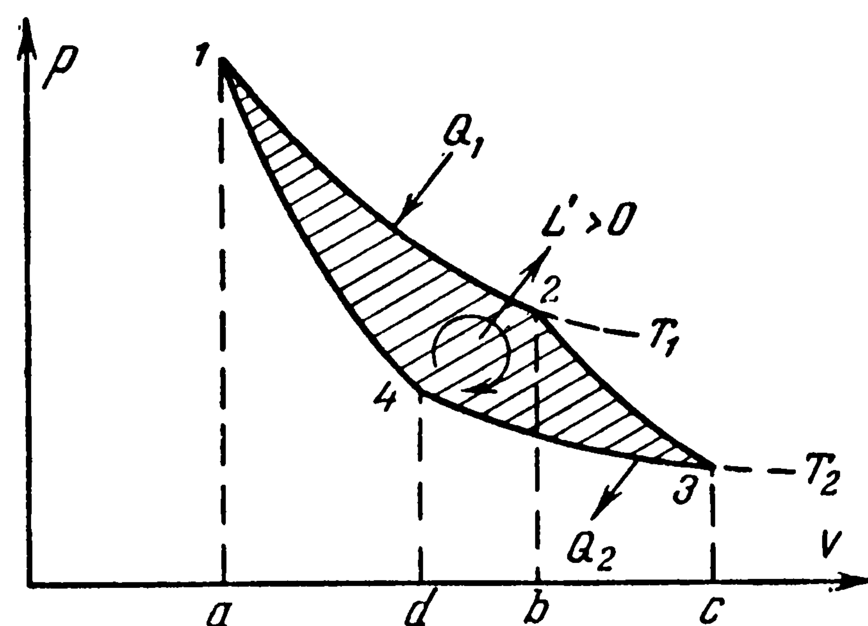


Рис. 3-2.

$$L'=Q_1+Q_2.$$

Величина Q_2 согласно второму началу термодинамики не может равняться нулю. Если цикл совершается по часовой стрелке, то согласно принятому нами ранее правилу знаков для тепла и работы по отношению к рабочему телу $L'>0$; $Q_1>0$ и соответственно $Q_2<0$. Чтобы убедиться в этом, допустим, что $Q_2>0$. В этом случае от нижнего источника тепла отнимается тепло Q_2. Вместе с теплом Q_1, полученным от верхнего источника тепла, общее количество тепла, отданное обоими источниками тепла и преобразованное в работу, составит $Q_1+Q_2=L'$. Превратив эту работу в тепло при температуре T_1 и передав его верхнему источнику тепла, мы придем в итоге к следующему результату: от

нижнего источника тепла с температурой T_2 перенесено к верхнему источнику тепла с температурой $T_1 > T_2$ некоторое положительное количество тепла Q_2 и притом без каких-либо остаточных изменений в системе. Но согласно первой формулировке второго начала термодинамики это невозможно; следовательно, Q_2 не может иметь в случае $L' > 0$ положительного значения, т. е. $Q_2 < 0$. Таким образом, при положительной величине полезной работы L' цикла количества тепла Q_1 и Q_2 имеют противоположные знаки. Для абсолютных величин справедливо равенство $|L'| = |Q_1| - |Q_2|$. Мы показали это для цикла, осуществленного по часовой стрелке. Для цикла, осуществляемого против часовой стрелки, $L' < 0$ и соответственно $Q_1 < 0$; $Q_2 > 0$ (рис. 3-3); это доказывается путем рассуждения, вполне аналогичного предшествующему.

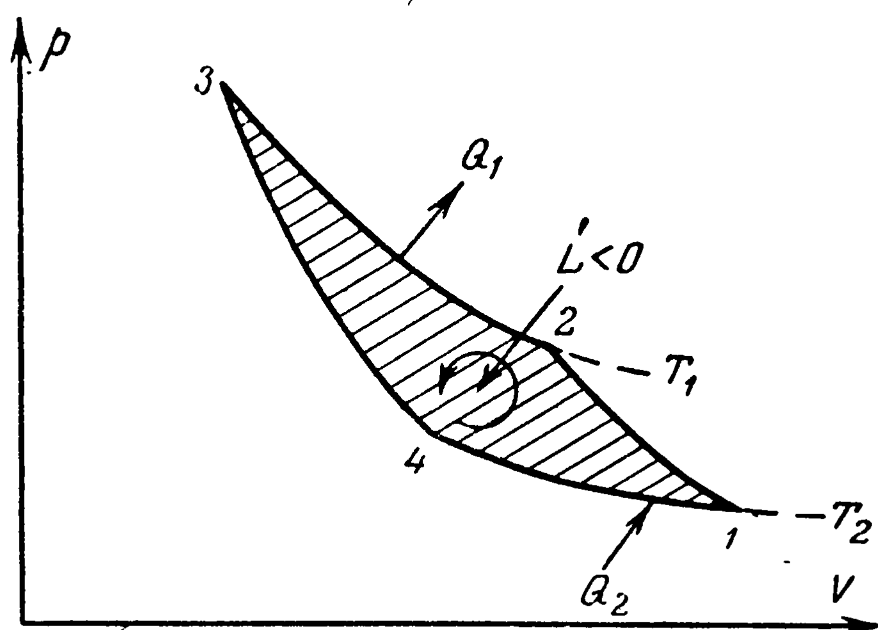


Рис. 3-3.

Чтобы осуществить цикл против часовой стрелки, необходимо затратить работу от внешнего источника работы; в результате цикла от нижнего источника тепла будет отнято количество тепла $Q_2 > 0$, а верхний источник получит тепло $Q_1 = L' - Q_2$, где $L' < 0$ и $Q_1 < 0$. Если для обратного цикла составить баланс тепла и работы по первому началу термодинамики в абсолютных величинах, то мы получим $|Q_1| = |Q_2| + |L'|$.

В случае цикла, совершаемого против часовой стрелки, нельзя говорить о тепловом двигателе, потому что двигатель всегда производит положительную полезную работу. В этом случае имеет место цикл теплового насоса или холодильной машины.

То обстоятельство, что Q_1 и Q_2 имеют всегда противоположные знаки, означает, что оба источника тепла не могут быть одновременно теплоотдатчиками или теплоприемниками; если один из них теплоотдатчик, то другой—обязательно теплоприемник. Поэтому при анализе циклов тепловых двигателей вместо названия «источник тепла» и употребляют названия «теплоотдатчик» и «теплоприемник».

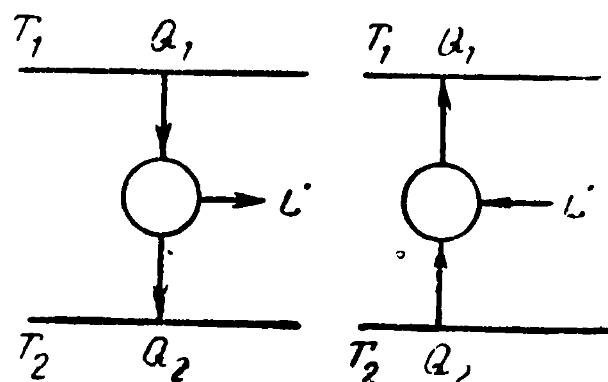


Рис. 3-4.

Тепловой двигатель, или, говоря более общо, тепловую машину, удобно схематически изображать, как показано на рис. 3-4, который едва ли нуждается в дополнительных пояснениях.

ТЕОРЕМА КАРНО

Термическим коэффициентом полезного действия обратимого цикла[1] называется отношение произведенной осуществляющим этот цикл двигателем полезной внешней работы L' к количеству тепла Q_1, отданного теплоотдатчиком:

$$\eta_t = \frac{L'}{Q_1}, \quad (3\text{-}2)$$

[1] Термический к. п. д. характеризует лишь циклы, совершаемые по часовой стрелке (прямые циклы). Экономической характеристикой обратных циклов служит либо «холодильный коэффициент», либо «коэффициент преобразования (переноса)».

или, так как $L'=Q_1+Q_2$,

$$\eta_t=\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}. \qquad (3\text{-}3)$$

Выше мы убедились, что Q_1 и Q_2 имеют всегда противоположные знаки, поэтому $L'=Q_1+Q_2<Q_1$ и, следовательно, $\eta_t<1$, т. е. термический к. п. д. всегда меньше единицы.

В практике расчетов термодинамических циклов обычно пользуются абсолютными значениями количеств тепла и работы и выражают термический к. п. д. следующим образом:

$$\eta_t=1-\frac{|Q_2|}{|Q_1|}.$$

Докажем, что термический к. п. д. цикла любого обратимого двигателя, работающего в заданном

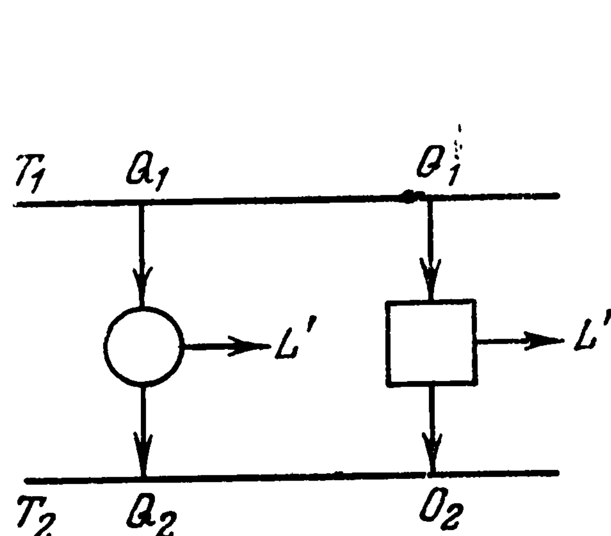


Рис. 3-5.

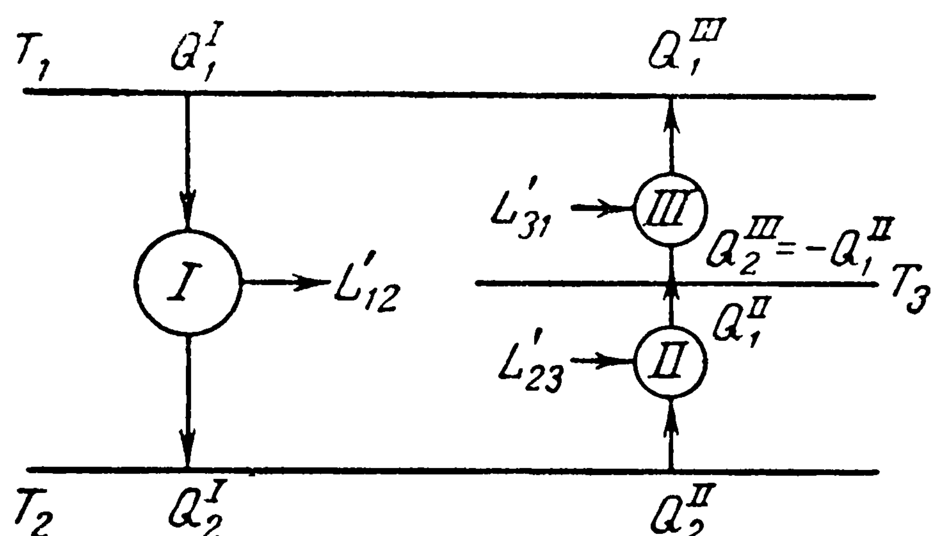


Рис. 3-6.

интервале температур (т. е. между источниками тепла с температурами T_1 и T_2 $(T_2<T_1)$, равняется термическому к. п. д. цикла Карно в том же интервале температур (теорема Карно). Напомним, что под обратимым двигателем здесь, как и ранее, разумеется двигатель, совершающий обратимый цикл, т. е. работающий так, что в каждый момент в самом двигателе и участвующих в процессе телах все процессы происходят обратимо. Чтобы показать это, рассмотрим два обратимых двигателя, работающих в интервале температур T_1—T_2, из которых первый — двигатель Карно, а второй — произвольный двигатель, отличающийся от двигателя Карно устройством, природой рабочего тела, числом оборотов и т. д. (на рис. 3-5 последний обозначен квадратом).

Производимые двигателями за один цикл положительные по знаку полезные внешние работы есть $L'_К$ и $L'_п$:

$$L'_К=Q_{1К}+Q_{2К};$$
$$L'_п=Q_{1п}+Q_{2п}.$$

Предположим, что за $N_К$ циклов первого двигателя от теплоотдатчика отбирается такое же количество тепла, как и за $N_п$ циклов второго двигателя, т. е.

$$Q_{1К}N_К=Q_{1п}N_п>0.$$

Осуществим теперь $N_К$ циклов Карно в противоположном направлении, т. е. заставим двигатель Карно работать как тепловой насос. Так как двигатель Карно по предположению обратим, то такое обращение вполне возможно. Произвольный двигатель, работающий в прямом направлении, за это время совершит $N_п$ циклов. В результате действия обоих двигателей будет совершена полезная внешняя работа

$$L'=L'_пN_п+L'_КN_К,$$

где $L'_пN_п>0$, а $L'_КN_К<0$.

Источнику тепла с температурой T_2 при этом будет передано количество тепла

$$Q_2 = Q_{2п}N_п + Q_{2К}N_К.$$

Количество тепла, отданное за это время источником тепла с температурой T_1, будет равно нулю, так как по предположению

$$Q_1 = Q_{1п}N_п + Q_{1К}N_К = 0,$$

потому что для обратного цикла Карно $Q_{1К} < 0$.

С другой стороны, общая полезная работа L' должна на основании первого начала термодинамики равняться $Q_1 + Q_2$, т. е.

$$L' = Q_2.$$

Величина Q_2 не может быть положительной, так как это означало бы, что производится положительная полезная работа за счет охлаждения только одного — нижнего — источника тепла без всякой компенсации, что согласно второму началу термодинамики невозможно. Следовательно, величина Q_2 либо отрицательна, либо равна нулю. Но отрицательной она также быть не может, потому что, приведя в действие двигатель Карно в прямом направлении, а произвольный двигатель — в обратном направлении (что всегда возможно, поскольку рассматриваемые двигатели по предположению обратимы), мы пришли бы снова к противоречию со вторым законом термодинамики.

Таким образом, остается лишь одна возможность: $Q_2 = 0$ или

$$Q_{2п}N_п + Q_{2К}N_К = 0.$$

Из этого следует, что

$$\frac{|Q_{2п}|}{|Q_{2К}|} = \frac{N_К}{N_п}.$$

По условию сравнения двигателей аналогичное соотношение имеется и для $Q_{1п}$ и $Q_{1К}$, т. е.

$$\frac{|Q_{1п}|}{|Q_{1К}|} = \frac{N_К}{N_п}.$$

Таким образом,

$$\frac{|Q_{2п}|}{|Q_{1п}|} = \frac{|Q_{2К}|}{|Q_{1К}|}$$

и, следовательно, термические к. п. д. обоих циклов, составляющие

$$1 - \frac{|Q_{2п}|}{|Q_{1п}|} \text{ и } 1 - \frac{|Q_{2К}|}{|Q_{1К}|},$$

оказываются равными:

$$\eta_{tп} = \eta_{tК}.$$

Независимость термического к. п. д. обратимого цикла, осуществляемого между двумя тепловыми источниками, от устройства двигателя и природы рабочего тела означает, что **термический к. п. д. цикла Карно является функцией лишь температур теплоотдатчика и теплоприемника**:

$$\eta_t = \eta(T_1;\ T_2).$$

С увеличением температуры теплоотдатчика T_1 при неизменной температуре теплоприемника T_2 (или, наоборот, с уменьшением температуры T_2 при неизменной T_1) термический к. п. д. цикла Карно возрас-

тает. В этом можно убедиться, рассмотрев одновременно действие трех сопряженных обратимых двигателей Карно, первый из которых работает в прямом направлении между основными температурами T_1 и T_2, а второй и третий — в обратном направлении, причем второй действует в интервале температур от T_2 до T_3 (где T_3 — промежуточная температура между T_2 и T_1), а третий — между температурами T_3 и T_1 (рис. 3-6).

Выберем двигатели так, чтобы количество тепла, отбираемое первым двигателем от теплоотдатчика (т. е. при температуре T_1) за некоторое время, равнялось количеству тепла, отдаваемому третьим двигателем своему теплоприемнику (он же теплоотдатчик первого двигателя) за то же время, т. е. так, чтобы суммарное тепло равнялось нулю:

$$Q_1 = Q_1^{\mathrm{I}} + Q_1^{\mathrm{III}} = 0.$$

Тогда были бы равны нулю также суммарные значения

$$Q_2 = Q_2^{\mathrm{I}} + Q_2^{\mathrm{II}} \text{ и } L' = L'_{1,2} + L'_{2,3} + L'_{3,1}.$$

Если бы было $Q_2 > 0$, то это означало бы, что $L' > 0$, а это противоречит второму началу термодинамики; при $Q_2 < 0$, обратив действия всех двигателей, мы снова пришли бы к первоначальному положению. Этот общий результат может быть сформулирован следующим образом. *Несколько последовательно действующих тепловых двигателей эквивалентны одному двигателю, работающему в полном интервале температур и отбирающему от теплоотдатчика то же количество тепла.*

Производимая первым двигателем полезная внешняя работа $L'_{1,2}$ равняется согласно первому началу термодинамики:

$$L'_{1,2} = Q_1^{\mathrm{I}} + Q_2^{\mathrm{I}}.$$

Работа, затрачиваемая на привод второго и третьего двигателей, равна:

$$L'_{2,3} = Q_2^{\mathrm{III}} + Q_2^{\mathrm{II}};$$

$$L'_{3,1} = Q_1^{\mathrm{III}} + Q_1^{\mathrm{II}}.$$

Сложив последние три уравнения, получим (учитывая, что $Q_1^{\mathrm{I}} + Q_1^{\mathrm{III}} = 0$; $Q_2^{\mathrm{I}} + Q_2^{\mathrm{II}} = 0$ и $Q_1^{\mathrm{II}} + Q_2^{\mathrm{III}} = 0$):

$$L'_{1,2} + L'_{2,3} + L'_{3,1} = 0,$$

или для прямых циклов

$$L'_{1,2} = L'_{1,3} + L'_{3,2}.$$

Выразим эти положительные по знаку величины работ через термические к. п. д. соответствующих циклов:

$$L'_{1,2} = \eta_t^{\mathrm{I}} |Q_1^{\mathrm{I}}|;$$

$$L'_{1,3} = \eta_t^{\mathrm{III}} |Q_1^{\mathrm{III}}| = \eta_t^{\mathrm{III}} |Q_1^{\mathrm{I}}|;$$

$$L'_{3,2} = \eta_t^{\mathrm{II}} |Q_1^{\mathrm{II}}| = \eta_t^{\mathrm{II}} (1 - \eta_t^{\mathrm{III}}) |Q_1^{\mathrm{III}}| = \eta_t^{\mathrm{III}} (1 - \eta_t^{\mathrm{III}}) |Q_1^{\mathrm{I}}|.$$

После подстановки величин этих работ в предыдущее выражение и сокращения на $|Q_1^{\mathrm{I}}|$ получим:

$$\eta_t^{\mathrm{I}} - \eta_t^{\mathrm{III}} = \eta_t^{\mathrm{II}} (1 - \eta_t^{\mathrm{III}}).$$

Ввиду того что $1 > \eta_t > 0$, правая часть этого уравнения положительна по знаку. Поэтому

$$\eta_t^{\mathrm{I}} > \eta_t^{\mathrm{III}},$$

т. е. термический к. п. д. цикла Карно есть возрастающая функция температуры теплоотдатчика.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР

При дальнейшем изложении теории циклов мы будем пользоваться, если не будет специальных указаний, абсолютными значениями для Q и L'. Для упрощения записи значки, указывающие на «модуль» величины, будем опускать.

Из сказанного выше видно, что в цикле Карно отношение абсолютной величины количества тепла Q_1, полученного рабочим телом от источника тепла с высокой температурой T_1, к абсолютной величине количества тепла Q_2, отданного источнику тепла с более низкой температурой T_2, есть при $T_2 = \mathrm{const}$ возрастающая функция температуры T_1:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \eta_t(T_1; T_2)}. \tag{3-4}$$

При фиксированном значении T_2, например при стандартной температуре T_c, это соотношение можно переписать в виде:

$$\frac{Q}{Q_c} = F(T), \tag{3-5}$$

где у Q и T опущены индексы, а Q_2, поскольку отданное тепло относится к стандартной температуре, обозначено через Q_c.

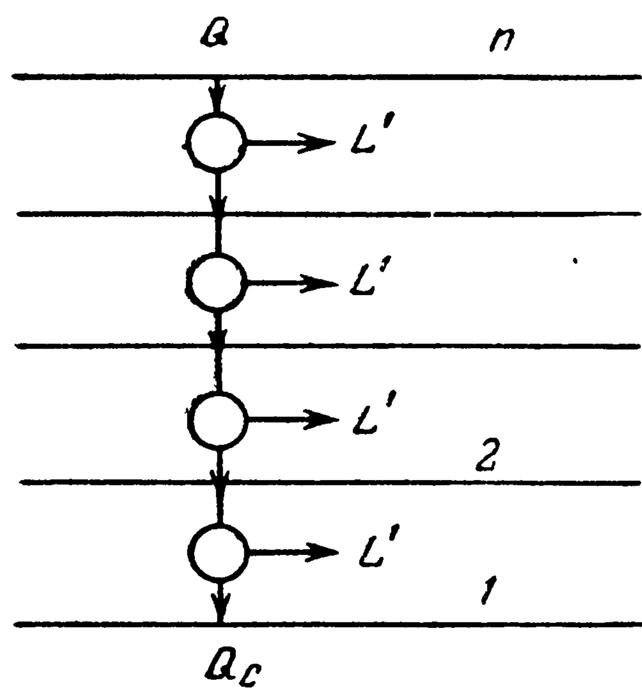


Рис. 3-7.

Соотношение (3-4) позволяет указать еще один способ измерения температуры; по существу это соотношение представляет новое определение температуры и температурной шкалы. В самом деле, функция $F(T)$ не зависит ни от устройства теплового двигателя (или машины), ни от природы рабочего вещества. Кроме того, она монотонно возрастает с температурой T. Поэтому, если между температурой T и стандартной температурой T_c осуществлен двигатель Карно, то отношение измеренных в опыте значений Q и Q_c даст нам величину, зависящую только от T и поэтому являющуюся мерой температуры верхнего источника тепла. В частности, это отношение можно положить равным отношению температур тела и стандартного теплоприемника, т. е. принять

$$F(T) = \Theta/\Theta_c,$$

где Θ есть, следовательно, температура тела в температурной шкале, основывающейся на использовании двигателя Карно в качестве термометрического устройства.

Определенную таким образом температуру Θ называют термодинамической температурой; она связана с количеством тепла Q простым условием:

$$\frac{Q}{Q_c} = \frac{\Theta}{\Theta_c}. \tag{3-6}$$

Из этого соотношения следует, что температура тела во столько раз больше стандартной температуры, во сколько раз количество тепла, полученное от этого тела в цикле Карно, больше количества тепла, отданного стандартному теплоотдатчику; если за температуру последнего принята температура 1 градус, то температура тела будет равна Q/Q_c градусов.

Термодинамическая температурная шкала никак не связана с конкретными свойствами рабочего, т. е. термодинамического, тела. Следовательно, термодинамическая температура Θ является не эмпирической, а универсальной температурой. Термодинамическая температурная шкала является равномерной шкалой. Это вытекает уже из соотношения (3-6) и вполне может быть уяснено из рассмотрения последовательного ряда n машин Карно, каждая из которых характеризуется одной и той же величиной производимой работы L', а тепло, выделяемое одной машиной, поглощается другой (рис. 3-7). В таком ряду (нижняя машина имеет номер 1, а верхняя — n):

$$Q_n - Q_{n-1} = L';$$

$$Q_{n-1} - Q_{n-2} = L';$$

$$Q_1 - Q_c = L'.$$

Из этих уравнений вытекает, что

$$Q_m - Q_c = mL'.$$

Q_m в согласии со сказанным ранее о сопряженных машинах совпадает с количеством тепла, которое поглощается одной машиной, работающей между температурами Q_m и Θ_c, производящей работу mL'; соответственно этому и количество тепла, отдаваемое стандартному теплоприемнику, будет одним и тем же. Но тогда температура Q_m, как это видно из уравнения (3-6) и выражения для Q_m, удовлетворяет условию

$$\frac{\Theta_m}{\Theta_c} = \frac{mL'}{Q_c} + 1.$$

Положив m равным n и учитывая, что $nL' = Q_1 - Q_c$, получим также:

$$\Theta_m = \frac{m}{n}\Theta_n.$$

Разность температур между любыми двумя соседними температурными уровнями составит:

$$\Theta_{m+1} - \Theta_m = \frac{Q_n}{n},$$

т. е. не зависит от m. Это и доказывает, что осуществленная с помощью машин Карно температурная шкала является равномерной.

Следующим важным свойством термодинамической шкалы температур является наличие предельно низкой температуры, называемой абсолютным нулем. Из уравнения (3-6) видно, что наименьшая из возможных температур отвечает случаю, когда $Q_c = 0$; эта температура и есть абсолютный нуль. Следует иметь в виду, что машины Карно, у которой температура теплоприемника равнялась бы абсолютному нулю, в действительности существовать не может, так как ее существование противоречило бы второму началу термодинамики. Абсолютный нуль в термодинамической шкале температур появляется лишь как некоторая предельная температура.

ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА КАРНО

Воспользовавшись уравнением (3-6) для термодинамической температуры, выражение для термического к. п. д. цикла Карно

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

учитывая, что

$$Q_1 = \Theta_1 \frac{Q_c}{\Theta_c}; \quad Q_2 = \Theta_2 \frac{Q_c}{\Theta_c},$$

можно преобразовать к виду:

$$\eta_t = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1}. \qquad (3\text{-}7)$$

Следовательно, термический к. п. д. цикла Карно равен разности термодинамических температур теплоотдатчика и теплоприемника, деленной на термодинамическую температуру теплоотдатчика.

Сопоставим теперь формулу (3-7) с выражением для термического к. п. д. цикла Карно, в котором рабочим телом является идеальный газ. Согласно § 2-7 количества тепла Q_1 и Q_2, полученного и отданного идеальным газом на изотермических участках *1—2* и *3—4* цикла, равняются:

$$Q_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1);$$
$$Q_2 = RT_2 \ln(V_3/V_4).$$

С другой стороны, так как точки *2*, *3* и *4* принадлежат к адиабатическим участкам цикла:

$$RT_1 V^{k-1} = RT_2 V_4^{k-1};$$
$$RT_1 V_2^{k-1} = RT_2 V_3^{k-1},$$

то

$$V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

Термический к. п. д. цикла Карно, равный отношению $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, в случае идеального газа составит:

$$\eta_t = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}},$$

или после сокращения на $\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Сравнивая полученное выражение с общей формулой (3-7), убеждаемся, что $\Theta = T$ (если цена деления термодинамической шкалы совпадает с ценой деления шкалы температур по идеальному газу).

Таким образом, термодинамическая температура, определенная на основании такого общего закона, каким является второе начало термодинамики, эквивалентна абсолютной температуре. В дальнейшем термодинамическая температура будет обозначаться, так же как и абсолютная, через T.

Из формулы (3-7), которую можно переписать в виде:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

далее следует, что

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \qquad (3\text{-}8)$$

т. е. в обратимом цикле Карно отношение количеств тепла, полученного рабочим телом от теплоотдатчика и отданного теплоприемнику, равняется отношению абсолютных температур теплоотдатчика и теплоприемника.

Формула (3-8) относится к обратимому циклу Карно. Термический к. п. д. необратимого цикла меньше термического к. п. д. обратимого цикла, что вполне очевидно. Если бы это было не так, то необратимый цикл ничем не отличался бы от обратимого и при совместном действии двух сопряженных двигателей Карно — необратимого в прямом направлении и обратимого в обратном — в результате цикла не появилось бы никаких остаточных изменений, что невозможно по самой природе необратимого процесса.

Из неравенства

$$\eta_t^{необр} < \eta_t^{обр}$$

вытекает:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

что приводит к следующему условию для необратимого цикла Карно:

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}. \qquad (3\text{-}9)$$

3-3. ЭНТРОПИЯ

ТЕОРЕМА КЛАУЗИУСА

Рассмотрим обратимый цикл произвольной формы (рис. 3-8). Докажем, что для любого цикла интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$, взятый по контуру цикла, равняется нулю в случае обратимого процесса и имеет отрицательное значение в случае необратимого процесса, т. е.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0. \qquad (3\text{-}10)$$

Для доказательства рассмотрим сначала обратимый цикл *abcda* произвольной формы. В этом цикле температура возрастает вдоль верхней ветви цикла *abc* от значения температуры T_2 в точке *a* до ее значения T_1 в точке *c* и убывает вдоль нижней ветви цикла *cda* от T_1 до T_2; поэтому для обратимого проведения цикла необходимо иметь бесконечно большое число источников тепла с разными температурами от T_2 до T_1. Из рис. 3-8 в соответствии со сказанным в § 2-7 о расположении линии процесса с поглощением и выделением тепла видно, что вдоль верхней ветви *abc* тело, совершающее цикл по часовой стрелке, получает тепло от источников тепла, а вдоль нижней ветви *cda* оно отдает тепло.

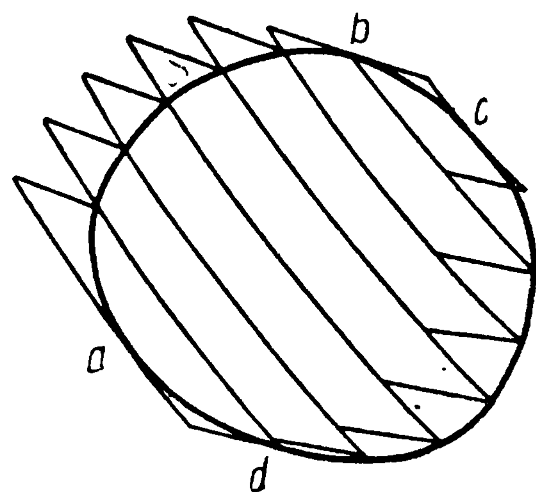


Рис. 3-8.

С помощью сетки адиабат разобьем цикл *abcda* на составляющие циклы, в каждом из которых верхний и нижний участки процесса заменим изотермическими. Замена произвольного малого процесса совокупностью малых изотермического и адиабатического процессов, как было

показано в § 2-7, является эквивалентной. В результате цикл *abcda* можно заменить совокупностью большого (в пределе бесконечного) числа элементарных циклов Карно. Для каждого из элементарных циклов Карно согласно (3-8) справедливо соотношение

$$\frac{\Delta Q_j^{abc}}{\Delta Q_j^{adc}}=\frac{T_j^{abc}}{T_j^{adc}},$$

или

$$\left(\frac{\Delta Q}{T}\right)^{abc}=\left(\frac{\Delta Q}{T}\right)^{adc}.$$

Просуммировав это соотношение по всем элементарным циклам, или, что то же самое, взяв интеграл $\int\frac{dQ}{T}$ вдоль верхней и нижней ветвей цикла, получим:

$$\int\limits_{abc}\frac{dQ}{T}=\int\limits_{adc}\frac{dQ}{T},$$

или, поскольку $\int\limits_{adc}\frac{dQ}{T}=-\int\limits_{cda}\frac{dQ}{T}$,

$$\int\limits_{adc}\frac{dQ}{T}+\int\limits_{cda}\frac{dQ}{T}=0.$$

Но сумма интегралов, взятых по верхней и нижней ветвям цикла, равняется интегралу по всему контуру цикла. Таким образом,

$$\oint\frac{dQ}{T}=0,$$

т. е. действительно интеграл от dQ/T по контуру цикла равняется в случае обратимого цикла нулю.

Допустим теперь, что цикл *abcda* необратимый, но такой, что в любой точке цикла температура T тела, совершающего цикл, имеет определенную величину. Тогда, разбив этот цикл с помощью обратимых адиабат на элементарные циклы и имея в виду, что каждый из этих циклов не отличается от необратимого цикла Карно, по условию (3-9), получим:

$$\frac{\Delta Q^{abc}}{T^{abc}}<\frac{\Delta Q^{adc}}{T^{adc}}$$

и, следовательно, для всего цикла

$$\int\limits_{abc}\frac{dQ}{T}<\int\limits_{adc}\frac{dQ}{T},$$

или

$$\oint\frac{dQ}{T}<0.$$

ЭНТРОПИЯ

Согласно теореме Клаузиуса интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$, взятый по контуру обратимого цикла, равняется нулю. Это означает, что в случае обратимого процесса *1—2* значение интеграла $\int\limits_1^2 \frac{dQ}{T}$ не зависит от пути процесса (т. е. от того, по какой непрерывной линии, соединяющей начальную и конечную точки, осуществляется переход *1—2*) тела из *1* в *2*, а определяется лишь начальным и конечным состояниями тела.

Действительно, рассмотрим наряду с обратимым процессом *1b2* обратимый процесс *2c1*, посредством которого тело может быть возвращено в исходное состояние (рис. 3-9). Согласно теореме Клаузиуса

$$\int\limits_{1b2} \frac{dQ}{T} + \int\limits_{2c1} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Но

$$\int\limits_{2c1} \frac{dQ}{T} = -\int\limits_{1c2} \frac{dQ}{T}.$$

Следовательно,

$$\int\limits_{1b2} \frac{dQ}{T} = \int\limits_{1c2} \frac{dQ}{T},$$

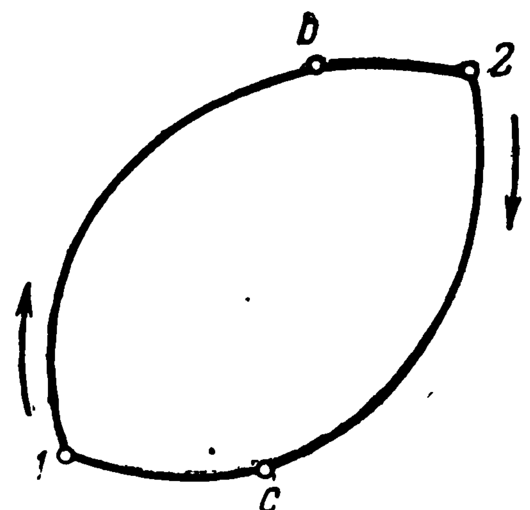


Рис. 3-9.

т. е. интеграл от dQ/T по пути *1b2*, а следовательно, и по любому пути от *1* до *2* имеет то же самое значение, что и по пути *1b2*. Но это означает, что подынтегральное выражение dQ/T есть полный дифференциал некоторой функции состояния тела, которую мы обозначим через S и назовем энтропией. Эта функция может быть определена следующим образом. Выберем некоторое определенное состояние c тела в качестве стандартного; понятно, что выбор стандартного состояния является в достаточной мере произвольным. Если это стандартное состояние принять в качестве исходного, приписать ему значение энтропии S_c, то энтропия тела S в любом состоянии a будет равна:

$$S = S_c + \int\limits_c^a \frac{dQ}{T}, \qquad (3\text{-}11)$$

где интегрирование производится вдоль линии любого обратимого процесса, переводящего тело из стандартного состояния c в состояние a. Из этого видно, что энтропия тела определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной S_c; однако разность энтропий тела в двух состояниях определяется однозначно и равняется:

$$S_2 - S_1 = \int\limits_1^2 \frac{dQ}{T}. \qquad (3\text{-}12)$$

Для бесконечно малого обратимого процесса изменение энтропии согласно (3-11) равняется:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \qquad (3\text{-}13)$$

Так как dQ не является полным дифференциалом, а dS, как мы убедились выше, есть полный дифференциал, то абсолютная темпера-

тура выступает в уравнении (3-13) как интегрирующий делитель, т. е. величина, от деления на которую неполный дифференциал — в рассматриваемом случае dQ — обращается в полный дифференциал.

Отношение dQ/T называют приведенным теплом.

Выражение для разности энтропий двух состояний приобретает особенно простой вид при обратимом изотермическом процессе. В этом случае T=const и уравнение (3-12) дает:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{1-2}}{T},$$

т. е. изменение энтропии при обратимом изотермическом процессе равно приведенной теплоте процесса.

При обратимом адиабатическом процессе, учитывая, что $dQ=0$,

$$S_2 - S_1 = 0,$$

т. е. обратимый адиабатический процесс не приводит к изменению энтропии. Поэтому обратимый адиабатический процесс называют также изоэнтропическим.

ИНТЕГРИРУЮЩИЙ ДЕЛИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛА

Имеется несколько доказательств существования интегрирующего делителя для элементарного количества тепла, помимо того, которое было дано ранее. Ниже приводится одно из таких доказательств.

В § 3-1 было показано (см. следствие 1 второго начала термодинамики), что в случае замкнутого обратимого изотермического процесса интеграл $\oint\limits_{t=\text{const}} dQ$, взятый по любому контуру, обращается в нуль.

Отсюда на основании общих свойств криволинейных интегралов следует, что подынтегральное выражение представляет собой в самом общем случае произведение функции температуры $\vartheta(t)$ на полный дифференциал некоторой однозначной функции состояния, т. е.

$$dQ = \vartheta(t)\, dS,$$

где S — указанная функция состояния тела.

Из полученного выражения для элементарного количества тепла видно, что $\vartheta(t)$ является интегрирующим делителем для dQ, который, как мы знаем из предыдущего, не является полным дифференциалом.

Убедимся теперь, что интегрирующий делитель $\vartheta(t)$ одинаков для всех тел, т. е. является универсальной функцией температуры. Заметим прежде всего, что интегрирующих делителей для dQ существует множество; любое произведение $\vartheta(t)$ на $\psi(S)$, где ψ — произвольная функция S, есть интегрирующий делитель. Однако интегрирующий делитель, зависящий только от температуры t, — единственный и притом общий для всех тел. Рассмотрим для доказательства этого систему, состоящую из двух различных тел, находящихся в тепловом равновесии. Пусть количество тепла, полученное всей системой, есть Q, а количества тепла, полученного каждым из тел, соответственно $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$; тогда

$$Q = Q^{(1)} + Q^{(2)}.$$

Выразив Q, $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$ соответственно через S, $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$, получим:

$$\vartheta dS = \vartheta^{(1)} dS^{(1)} + \vartheta^{(2)} dS^{(2)},$$

или

$$dS = \frac{\vartheta^{(1)}}{\vartheta} dS^{(1)} + \frac{\vartheta^{(2)}}{\vartheta} dS^{(2)}.$$

Из выражения для dS видно, что

$$\frac{\partial S}{dt} = 0; \quad \frac{\partial S}{\partial S^{(1)}} = \frac{\vartheta^{(1)}}{\vartheta}; \quad \frac{\partial S}{\partial S^{(2)}} = \frac{\vartheta^{(2)}}{\vartheta}.$$

Так как S — функция состояния, то для нее должны выполняться следующие равенства:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t \partial S^{(1)}} = \frac{\partial^2 S}{\partial S^{(1)} dt}; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial t \partial S^{(2)}} = \frac{\partial^2 S}{\partial S^{(2)} \partial t}.$$

Воспользовавшись приведенными выше значениями $\frac{\partial S}{\partial t}$, $\frac{\partial S}{\partial S^{(1)}}$ и $\frac{\partial S}{\partial S^{(2)}}$, найдем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\vartheta}{\vartheta}\right)^{(1)} = 0; \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\vartheta}{\vartheta}\right)^{(2)} = 0,$$

откуда следует, что функции $\vartheta^{(1)}$, $\vartheta^{(2)}$ и ϑ одинаковы для всех тел: $\vartheta^{(1)}(t) = \vartheta^{(2)}(t) = \vartheta(t)$, т. е. интегрирующий делитель $\vartheta(t)$ есть действительно универсальная функция температуры.

Убедимся теперь, что интегрирующий делитель $\vartheta(t)$ равняется абсолютной температуре T. Поскольку интегрирующий делитель одинаков для всех тел, он, следовательно, должен быть равен интегрирующему делителю для элементарного количества тепла, полученного, например, идеальным газом. Но для последнего, учитывая, что $(\partial U/\partial V)_T = 0$, на основании (2-23) и (2-25) имеем:

$$dQ = C_V dT + p dV,$$

или, заменив p через GRT/V,

$$dQ = C_V dT + \frac{GRT}{V} dV.$$

Разделив теперь на T обе части выражения для dQ

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT - \frac{GR}{V} dV,$$

найдем, что (так как C_V зависит только от T)

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{GR}{V}\right) = 0,$$

т. е. dQ/T есть полный дифференциал.

Поэтому в случае любого тела абсолютная температура является интегрирующим делителем для выражения элементарного количества тепла[1].

3-4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ

Пусть тело из начального состояния *1* в результате необратимого процесса переходит в состояние *2*. Состояния *1* и *2* предполагаются равновесными или во всяком случае характеризуются определенными значениями энтропии, а относительно необратимого процесса не делается никаких ограничивающих предположений, т. е. он может быть любым. Выясним, как изменится энтропия тела в результате рассматриваемого необратимого процесса. Для этого предположим, что тело из конечного состояния *2* возвращено к исходному состоянию *1* путем обратимого перехода *2a1* (рис. 3-10). Цикл *12a1* является необратимым из-за необратимости процесса *1—2*, и поэтому для него на основании теоремы Клаузиуса

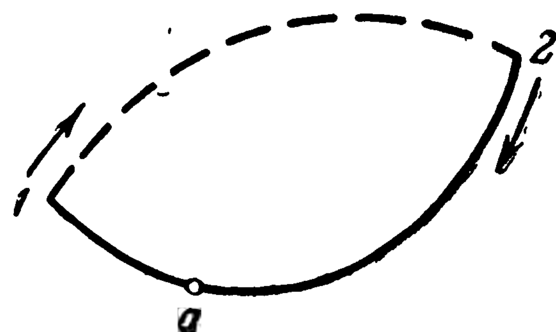


Рис. 3-10.

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_{1a2} \frac{dQ}{T} < 0.$$

Но интеграл $\int_{1a2} \frac{dQ}{T}$, взятый по обратимому участку *1a2*, пред-

---

[1] Приведенное выше доказательство существования интегрирующего делителя для dQ основывается на некоторых упрощающих предпосылках.

Более строгое доказательство можно найти, например, в книге М. А. Леонтовича «Введение в термодинамику», Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1952.

ставляет собой разность энтропий тела в точках *2* и *1*, равную $S_2 — S_1$. Поэтому

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1.$$

Следовательно, при необратимом процессе интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ всегда меньше разности энтропий в конечном и начальном состояниях; чем сильнее отклоняется процесс *1 — 2* от обратимого, т. е. чем больше степень необратимости процесса, тем больше при прочих равных условиях разница между значениями изменения энтропии $S_2 - S_1$ и интеграла $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$, т. е. тем меньше последний.

Интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ для обратимого процесса *1 — 2* равен $S_2 - S_1$, а для необратимого процесса, как мы убедились, меньше $S_2 - S_1$. Этот результат можно выразить в общем виде так:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leqslant S_2 - S_1, \tag{3-14}$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, а знак «меньше» — к необратимому.

Из этого соотношения вытекает следующий важный результат для адиабатического изменения состояния тела. Так как в адиабатическом процессе $dQ = 0$, то интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ обращается в нуль и поэтому

$$S_2 - S_1 \geqslant 0. \tag{3-15}$$

Следовательно, при адиабатическом изменении состояния тела энтропия его не изменяется, если процесс обратим, и возрастает, если процесс необратим; уменьшаться при адиабатическом процессе энтропия не может.

Для бесконечно малого процесса из соотношения (3-14) вытекает:

$$\frac{dQ}{T} \leqslant dS,$$

т. е. изменение энтропии dS равно отношению dQ/T, если процесс обратим, или больше отношения dQ/T, если процесс необратим.

Так как энтропия является функцией состояния, то изменение энтропии при любом — безразлично обратимом или необратимом — переходе тела из одного определенного состояния в другое будет иметь одно и то же значение, равное разности энтропий в этих состояниях. Из этого следует, что если известно конечное состояние, достигаемое в результате необратимого процесса, то обусловленное им изменение энтропии может быть найдено из рассмотрения какого-либо воображаемого обратимого перехода из заданного начального в конечное состоя-

ние; указанный прием определения изменения энтропии в действительных необратимых процессах имеет самое общее значение.

Возрастание энтропии при адиабатическом расширении тела в пустоту. Предположим для определенности, что расширяющимся телом является газ, который заключен в части теплоизолированного сосуда с жесткими стенками. Другая часть сосуда, которая отделена от первой свободно (т. е. без трения) открывающейся адиабатической перегородкой, не содержит газа (т. е. вакуумирована) (рис. 3-11).

Если открыть перегородку, то газ начнет перетекать из одной части сосуда во вторую. Через некоторое время движение газа прекратится, температура и плотность его повсюду примут одинаковые значения, т. е. газ придет в равновесное состояние, характеризующееся значением объема V, равным объему всего сосуда, и значением температуры T_2, вообще говоря отличающимся от начальной температуры газа T_1.

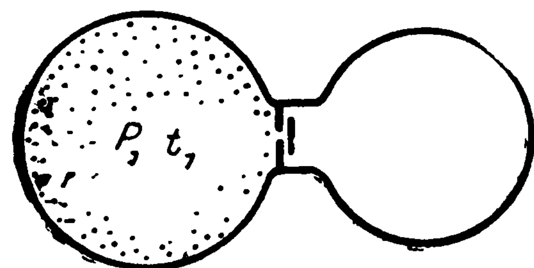


Рис. 3-11.

Так как объем сосуда вследствие жесткости его стенок остается неизменным, то работа расширения газа L равна нулю, и поэтому согласно уравнению (2-8), учитывая, что $Q=0$, находим $U_2=U_1$, т. е. при расширении в пустоту внутренняя энергия тела не изменяется.

Таким образом, конечное состояние тела при адиабатическом расширении в пустоту характеризуется значением объема $V_2>V_1$ и значением внутренней энергии U_2, равным U_1. К этому состоянию тело может быть приведено также, например, путем обратимого расширения при неизменном значении U, для чего необходимо согласно первому началу термодинамики подводить в каждой точке процесса к телу количество тепла $dQ=pdV$.

Приращение энтропии $S_2—S_1$ в рассматриваемом обратимом процессе, а следовательно, и при адиабатическом расширении тела в пустоту составит:

$$S_2-S_1=\int_1^2 \frac{p\,(V, U=\mathrm{const})}{T}\,dV.$$

Так как dV при расширении тела положительно, то $S_2>S_1$, т. е. адиабатическое расширение тела в пустоту сопровождается возрастанием энтропии.

В случае адиабатического расширения в пустоту идеального газа, вследствие того что внутренняя энергия идеального газа является функцией только одной температуры, процесс $U=\mathrm{const}$ представляет собой изотермический процесс и поэтому

$$S_2-S_1=\int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T}\,dV=GR\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Возрастание энтропии в результате теплообмена при конечной разности температур. Изменение энтропий двух тел в результате прямого перехода тепла от первого, более нагретого тела ко второму, менее нагретому, может быть определено следующим путем. Примем для упрощения, что оба тела имеют настолько большие теплоемкости, что отдаваемое или, наоборот, получаемое ими количество тепла Q не вызывает заметного изменения температуры тела. Тогда изменение энтропии первого, более нагретого тела в результате отдачи количества тепла Q будет таким же, как при обратимом изотермическом процессе с темпе-

ратурой, равной температуре первого тела, и составит:

$$S_2^{(1)} - S_1^{(1)} = -\frac{Q}{T^{(1)}},$$

откуда следует, что энтропия более нагретого тела при теплообмене убывает.

Имея в виду, что количество тепла Q, полученное вторым телом, равно количеству тепла, отданному первым телом, аналогичным образом найдем изменение энтропии второго, менее нагретого тела:

$$S_2^{(2)} - S_1^{(2)} = \frac{Q}{T^{(2)}},$$

т. е. энтропия менее нагретого тела увеличивается.

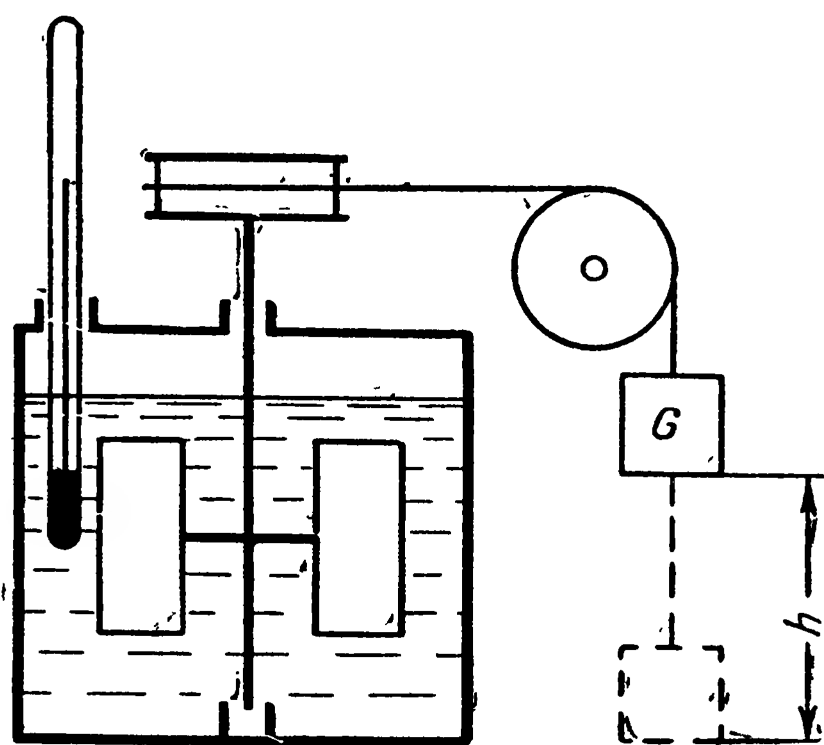


Рис. 3-12.

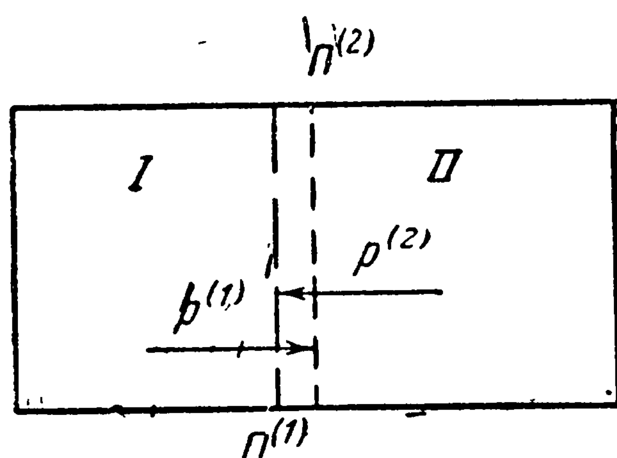


Рис. 3-13.

Изменение энтропии обоих тел, составляющих изолированную систему, будет равно сумме изменений энтропий обоих тел:

$$S_2 - S_1 = Q\left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}}\right).$$

Так как $T^{(2)} < T^{(1)}$, то $S_2 - S_1 > 0$, т. е. энтропия системы при теплообмене с конечной разностью температур возрастает.

Если не пользоваться упрощающим предположением о большой теплоемкости тел, выражение для прироста энтропии системы примет следующую дифференциальную форму:

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}}\right) dQ.$$

Возрастание энтропии в процессах с трением. В качестве примера вычислим приращение энтропии жидкости в приборе Джоуля (рис. 3-12). В этом приборе, как известно, вся затрачиваемая внешняя работа переходит в тепло трения, вызывая нагревание жидкости от температуры T_1 до T_2. Так как этот процесс происходит без изменения объема жидкости, то конечное состояние может быть достигнуто путем обратимого изохорического нагревания жидкости и, следовательно, приращение энтропии составит (при $c_V = \text{const}$):

$$S_2 - S_1 = G\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T}\,dT = Gc_V \ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Разность температур $T_2—T_1$ связана с внешней полезной работой L' очевидным соотношением

$$L'=Gc_V(T_2-T_1).$$

Ясно, что тепло трения $Q_{тр}$, когда оно выделяется в самом теле и не рассеивается вовне, вполне эквивалентно такому же количеству тепла, полученному телом от внешнего источника тепла, и поэтому в такой же мере вызывает увеличение энтропии тела. Этим результатом мы воспользуемся далее при рассмотрении процессов дросселирования и течения газов.

Возрастание энтропии при адиабатическом смешении (диффузии). Рассмотрим для простоты смешение двух газов, имеющих в начале одинаковые значения давления и температуры, равные соответственно p_1, T_1. Пусть первый из газов находится в левой половине сосуда и занимает объем $V^{(1)}{}_1$, а второй — в правой половине сосуда с объемом $V^{(2)}{}_1$ (рис. 3-13), причем очевидно, что

$$V_1^{(1)}+V_1^{(2)}=V,$$

где V — общий объем сосуда, который считается неизменным. После смешения, которое предполагается происходящим без отвода или подвода тепла и без совершения работы над внешним объектом, каждый из газов распространится по всему объему V и будет иметь температуру T_2 и давления, равные соответственно $p^{(1)}{}_2$ и $p^{(2)}{}_2$. Так как $Q=0$ и $L=0$, то сумма внутренних энергий обоих газов, равная согласно (2-8) $Q—L$, не изменится, т. е.

$$U_2^{(1)}+U_2^{(2)}=U_1^{(1)}+U_1^{(2)}.$$

Чтобы найти изменение энтропии в результате смешения, представим себе следующий обратимый процесс, приводящий оба газа в то же конечное состояние. Допустим, что оба газа разделены двумя полупроницаемыми перегородками $П^{(1)}$ и $П^{(2)}$, из которых первая проницаема для первого газа, но непроницаема для второго, а вторая проницаема для второго газа, но непроницаема для первого; на первую перегородку будет действовать сила давления второго газа $p^{(2)}$, а на вторую — давление первого газа $p^{(1)}$. Сдвигая достаточно медленно первую перегородку влево, а вторую вправо, можно осуществить обратимое смешение обоих газов, причем для того чтобы конечное сстояние было таким же, как и при необратимом смешении, к газам необходимо подводить тепло. Количества подведенного тепла

$$Q^{(1)}=U_2^{(1)}-U_1^{(1)}+\int\limits_{V_1^{(1)}}^{V} p^{(1)}\,dV^{(1)}$$

и

$$Q^{(2)}=U_2^{(2)}-U_1^{(2)}+\int\limits_{V_1^{(2)}}^{V} p^{(2)}\,dV^{(2)}$$

должны быть такими, чтобы сумма $U_2^{(1)}+U_2^{(2)}$ была равна $U_1^{(1)}+U_1^{(2)}$, т.е.

$$Q^{(1)}+Q^{(2)}=\int\limits_{V_1^{(1)}}^{V} p^{(1)}\,dV^{(1)}+\int\limits_{V_1^{(2)}}^{V} p^{(2)}\,dV^{(2)}.$$

Так как $V_1^{(1)}$ и $V_1^{(2)}$ меньше V, то каждый из интегралов, стоящих

справа, больше нуля. Поэтому будет иметь положительный знак и изменение энтропии $S_2 - S_1$, равное

$$S_2 - S_1 = \int\limits_{V_1^{(1)}}^{V} \frac{p^{(1)}}{T} dV^{(1)} + \int\limits_{V_1^{(2)}}^{V} \frac{p^{(2)}}{T} dV^{(2)},$$

где интегрирование ведется при условии

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const}.$$

Следовательно, адиабатическое смешение газов сопровождается увеличением энтропии.

Отнесенное к 1 *кмоль* приращение энтропии при смешении газов, имеющих одинаковые начальные температуры и давления, называется энтропией смешения $\Delta S_{\text{см}}$.

Значение энтропии смешения легко вычисляется для идеальных газов. Предположим, что газы взяты в количестве $1/2$ *кмоль* каждый; тогда давления $p^{(1)}$ и $p^{(2)}$ будут соответственно равны $\mu RT/2V^{(1)}$ и $\mu RT/2V^{(2)}$ и, следовательно,

$$\Delta S_{\text{см}} = \frac{\mu R}{2}\left(\ln \frac{V}{V_1^{(1)}} + \ln \frac{V}{V_1^{(2)}}\right).$$

Учитывая, что при смешении идеальных газов с одинаковыми p_1 и T_1 температура не меняется (это следует из условия $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const}$), а общее давление смеси $p^{(1)}{}_2 + p^{(2)}{}_2$ равняется начальному давлению p, найдем $V/V^{(1)}{}_1 = V/V^{(2)}{}_1$ и поэтому

$$\Delta S_{\text{см}} = \mu R \ln 2.$$

3-5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ И СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ

Выше было показано, что согласно второму началу термодинамики для всякой термодинамической системы существует функция состояния системы — энтропия S, обладающая следующими свойствами:

1. Энтропия S является однозначной функцией состояния системы.

Наряду с термодинамическими параметрами p, T, V, U, I энтропия S характеризует состояние системы и может приниматься в качестве одного из параметров его.

2. При бесконечно малом изменении состояния термодинамической системы изменение энтропии системы определяется условием

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T}$$

(знак равенства относится к обратимым процессам, знак «больше» — к необратимым).

Здесь: dS — полный дифференциал энтропии системы; dQ — количество тепла, полученное системой от источника тепла при бесконечно малом процессе; T — абсолютная температура источника тепла (равная при обратимом процессе абсолютной температуре системы).

По определению дифференциал энтропии тела dS представляет собой элементарную приведенную теплоту dQ/T, полученную телом при

обратимом процессе. Можно сказать также, что дифференциал энтропии численно равняется наибольшему количеству приведенного тепла, которое может быть получено телом от внешнего источника тепла с температурой, равной температуре тела в начальном состоянии, при переходе из рассматриваемого состояния в заданное бесконечно близкое состояние.

Способов непосредственного измерения энтропии не существует. Энтропия тела в каком-либо состоянии по отношении к некоторому стандартному состоянию вычисляется путем суммирования приведенных теплот, сообщенных телу при обратимом (т. е. квазистатическом) переходе его из стандартного в данное состояние.

Если рассматриваемое состояние тела является равновесным, то указанное вычисление не требует пояснений. Несколько сложнее обстоит дело в случае неравновесных состояний. Здесь исходят из следующих соображений.

Пусть имеется какое-либо неравновесное состояние тела. Очевидно, что путем применения некоторого внешнего силового поля можно осуществить такое равновесное состояние данного тела, которое ничем не будет отличаться от рассматриваемого неравновесного. Так, например, состояние находящегося в сосуде газа с неравномерным распределением плотности, которое при отсутствии внешнего поля является неравновесным, при действии соответствующего гравитационного поля будет состоянием равновесия.

Следовательно, состояние, которое в данных условиях является неравновесным, в других условиях при наличии силовых полей может оказаться равновесным. Поэтому, вводя силовые поля различной конфигурации, можно в принципе осуществить квазистатический переход тела из исходного состояния в данное неравновесное и по сумме приведенных теплот вычислить энтропию тела в неравновесном состоянии, которая, так же как и в случае равновесного состояния, будет иметь вполне определенное и притом единственное значение.

Из выражения для дифференциала энтропии следует далее, что энтропия S всякого тела определяется с точностью до некоторой постоянной величины (константы интегрирования) S_0, которая, как будет ясно из § 3-7, представляет собой значение энтропии тела при температуре абсолютного нуля:

$$S=\int\frac{dQ}{T}+S_0. \qquad (3\text{-}16)$$

Численное значение постоянной S_0 на основе только первого и второго начал термодинамики определено быть не может.

Следует отметить, что во многих практически важных случаях, например при термодинамическом анализе циклов тепловых двигателей, интерес представляет изменение энтропии, а не абсолютная величина ее, благодаря чему численное значение постоянной S_0 оказывается несущественным. Поэтому часто значение S_0 выбирают произвольным образом, исходя из соображений практического удобства. В частности, значение энтропии жидкой воды, имеющей температуру тройной точки[1], под давлением насыщенных паров ее принимают обычно равным нулю; для газов в идеальном состоянии отсчет энтропии производят от 0° С или от 0° К. Наоборот, для расчета процессов, сопровождающихся изменением массы исходных веществ и образованием из них новых, характеризующихся вообще другим абсолютным значением энтропии (например, в случае химических реакций), необходимо знать точную величину S_0.

[1] Подробно о тройной точке см. § 4-4.

3. В случае изолированной системы, где всякий процесс изменения состояния системы является адиабатическим, $S_2 \geqslant S_1$, т. е. энтропия изолированной системы не может убывать; она или возрастает, или остается неизменной. Из этого следует, что в изолированной системе осуществимы лишь те процессы, при которых энтропия не уменьшается; процессы с $S_2 < S_1$ сами по себе в такой системе происходить не могут (т. е. являются несамопроизвольными).

Возрастание энтропии изолированной системы при изменении состояния означает, что происходящие в системе процессы являются необратимыми. В самом деле, поскольку энтропия изолированной системы возрастает, при обратном процессе энтропия должна была бы уменьшаться, что невозможно. Поэтому процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии, не может быть обращен, т. е. всегда является необратимым. При обратимых процессах значение энтропии изолированной системы не должно меняться, так как только в этом случае процесс может идти в обе стороны, т. е. и в прямом, и в обратном направлениях.

Закономерность изменения энтропии изолированной системы выражает, таким образом, необратимость и односторонность макроскопических процессов, происходящих в реальных термодинамических системах. Следовательно, энтропия является критерием направления происходящих в изолированной системе реальных процессов, а ее приращение — мерой необратимости адиабатических процессов.

4. Энтропия S является подобно внутренней энергии U аддитивной величиной, так что энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее независимых частей:

$$S = \sum_j S_j.$$

Аддитивность энтропии непосредственно вытекает из основного уравнения (3-13). Действительно, заменив в нем dQ через $dU + pdV$, получим:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV.$$

Так как при равновесии давление p и температура T в системе повсюду одни и те же, а U и V — аддитивные величины, то и S должна быть аддитивной величиной.

Свойство аддитивности энтропии сохраняет силу и для того случая, когда система не является термически однородной, т. е. когда температуры в разных частях системы различны.

В случае однородного тела можно ввести молярную и удельную энтропии S_μ и s, равные соответственно энтропии 1 *кмоль* и 1 *кг* данного тела. Тогда общая энтропия тела выразится через S_μ и s следующим образом:

$$S = \frac{G}{\mu} S_\mu = Gs.$$

При этом S_μ и s есть функции двух независимых параметров, например p и T или T и v.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ТОЖДЕСТВО

Аналитическое выражение второго начала термодинамики для бесконечно малого обратимого процесса имеет согласно (3-13) вид:

$$dQ = T\,dS.$$

Так как по первому началу термодинамики

$$dQ = dU + pdV;$$
$$dQ = dI - Vdp,$$

то, подставив значение dQ в уравнение (3-13), получим:

$$TdS = dU + pdV; \qquad (3\text{-}17)$$

$$TdS = dI - Vdp. \qquad (3\text{-}18)$$

Равенства (3-17) и (3-18) содержат только термические параметры, функции состояния и их дифференциалы. Каждое из этих равенств называется **термодинамическим тождеством**.

Найдем теперь общее выражение энтропии S для системы, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами (например, для однородного тела).

Переписав уравнения (3-17) и (3-18) в виде:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV; \qquad (3\text{-}19)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \qquad (3\text{-}20)$$

и проинтегрировав их в пределах соответственно от p_0, T_0, V_0 до p, T, V по любой непрерывной кривой, соединяющей эти точки (например, сначала по изохоре или соответственно по изобаре, а затем по изотерме), получим:

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T, V = V_0)}{T} dT +$$
$$+ \frac{1}{T}\int_{V_0}^{V}\left[p(T = T_0, V) + \left(\frac{\partial U(T = T_0 V)}{\partial V}\right)\right] dV;$$

$$S(p, T) - S(p_0, T_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p(p = p_0, T)}{T} dT -$$
$$- \frac{1}{T}\int_{p_0}^{p}\left[V(p, T = T_0) - \left(\frac{\partial I(p, T = T_0)}{\partial p}\right)_T\right] dp,$$

где $S(T_0, V_0)$ или $S(p_0, T_0)$ — значение энтропии тела в начальном состоянии.

Из термодинамических тождеств (3-17) и (3-18) далее следует, что

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \qquad (3\text{-}21)$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S, \qquad (3\text{-}22)$$

т. е. абсолютная температура T, давление p и объем V могут быть представлены в виде частных производных от внутренней энергии U и энтальпии I при $S = \text{const}$.

Из уравнений (3-19) и (3-20) могут быть также получены следующие важные следствия. Так как dS есть полный дифференциал, то

должны быть справедливы равенства:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{p}{T}\right]\right\}_V;$$
$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right)\right]=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T-\frac{V}{T}\right]\right\}_p.$$

Поскольку $C_V=(\partial U/\partial T)_V$; $C_p=(\partial I/\partial T)_p$,
то

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T=\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V};\quad \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right)\right]_T=\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial p}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p; \tag{3-23}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V. \tag{3-24}$$

Проинтегрировав эти уравнения, получим:

$$U=\int\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV+Y(T);$$
$$I=\int\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right]dp+Z(T),$$

где $Y(T)$ и $Z(T)$ — некоторые функции температуры.

Таким образом, уравнения (3-23) и (3-24) определяют внутреннюю энергию и энтальпию тела с точностью до функций температуры $Y(T)$ и $Z(T)$; для определения последних нужно знать зависимость калорических величин рассматриваемого тела от температуры.

В случае идеального газа производная $(\partial p/\partial T)_V$ равна $GR/V=p/T$. Подставив это значение $(\partial p/\partial T)_V$ в (3-23), получим, как и следовало ожидать, $(\partial U/\partial V)_T=0$. Энтропия идеального газа на основании общих выражений для S будет равна:

$$S=G\int\frac{c_V}{T}dT+GR\ln V+\text{const}.$$

Если теплоемкость c_V не зависит от температуры, то
$$S=Gc_V\ln T+GR\ln V+\text{const}.$$

В переменных p, T уравнение для энтропии S идеального газа с постоянной теплоемкостью имеет вид:

$$S=Gc_p\ln T-GR\ln p+\text{const}.$$

ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

Так как $dQ=TdS$, а по определению теплоемкости $dQ=CdT$, то теплоемкости C_V, C_p и C_X будут соответственно равны:

$$C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \tag{3-25}$$

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p; \tag{3-26}$$

$$C_X=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X. \tag{3-27}$$

Таким образом, теплоемкость C_x процесса X=const равна произведению абсолютной температуры T на частную производную энтропии S по температуре T при X=const.

Приравняв правые части уравнений (3-19) и (3-20), получим:

$$C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Но

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp$$

и, следовательно, предыдущее равенство преобразуется к виду:

$$\left\{(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\} dV +$$
$$+\left\{(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\} dp = 0.$$

Дифференциалы dV и dp независимы. Поэтому выражение, стоящее в левой части, будет равно нулю в том случае, если каждый из множителей перед dV и dp равняется тождественно нулю, т. е.

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \tag{3-28}$$

Уравнение (3-28) может быть, учитывая, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \text{ а } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T},$$

переписано еще и так:

$$\left.\begin{aligned} C_p - C_V &= -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T; \\ C_p - C_V &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned}\right\} \tag{3-29}$$

Из уравнений (3-29) следует, что для вычисления разности теплоемкостей C_p—C_V достаточно располагать лишь уравнением состояния; знать калорическое уравнение не обязательно.

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2},$$

и поэтому

$$c_p - c_v = R,$$

т. е. разность теплоемкостей c_p и c_v идеального газа равняется газовой постоянной.

Уравнения (3-19) и (3-20) после подстановки в них значений $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial I/\partial p)_T$ из (3-23) и (3-24) дают далее:

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV;$$
$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

При $dS=0$ отсюда следует:

$$C_V=-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S;$$

$$C_p=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S.$$

Разделив второе уравнение на первое, получим после замены $(\partial p/\partial T)_V$ через $-(\partial p/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p$:

$$\frac{C_p}{C_V}=\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \tag{3-30}$$

Аналогичным образом могут быть найдены значения разностей теплоемкостей C_X-C_V и C_X-C_p. Подставив в уравнения (2-28) значения $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial I/\partial p)_T$ из (3-23) и (3-24), получим:

$$\left.\begin{aligned} C_X-C_V&=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X;\\ C_X-C_p&=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X.\end{aligned}\right\} \tag{3-31}$$

С другой стороны, из соотношений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X,$$

учитывая (3-25), (3-26) и (3-27), найдем:

$$\left.\begin{aligned} C_X-C_V&=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X;\\ C_X-C_p&=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X.\end{aligned}\right\} \tag{3-32}$$

Сравнивая (3-31) и (3-32), получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \tag{3-33}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3-34}$$

ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Для характеристики свойств реальных тел важное значение имеют следующие величины, достаточно точно измеряемые в эксперименте и называемые термическими коэффициентами.

Коэффициент теплового расширения

$$\alpha_p=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3-35}$$

Коэффициент теплового расширения относят обычно к температуре 0° С и данному давлению.

Коэффициент изотермической сжимаемости (или изотермическая сжимаемость)

$$\beta_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{3-36}$$

Величину β_T относят обычно к атмосферному давлению, считая его равным 760 *мм рт. ст.*, т. е. объем V берут при $p=1{,}013$ *бар* и данной температуре.

Коэффициент изотермической сжимаемости является существенно положительной величиной. На это указывает, во-первых, опыт; во-вторых, это непосредственно следует из условий устойчивости однородных состояний вещества (которые будут рассмотрены в § 4-3), а также из свойств межмолекулярных сил.

Из положительности β_T вытекает, что $(\partial p/\partial V)_T<0$, и следовательно, на основании (3-29)

$$C_p - C_V > 0.$$

Коэффициент адиабатической сжимаемости (или адиабатическая сжимаемость)

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \qquad (3\text{-}37)$$

Температурный коэффициент давления

$$\gamma_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (3\text{-}38)$$

Величина γ_V связана со значениями α_p и β_T следующим очевидным соотношением:

$$\gamma_V = -\frac{1}{p}\cdot\frac{\alpha_p}{\beta_T}.$$

Воспользовавшись тождеством

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1,$$

получим следующие соотношения, связывающие термические коэффициенты α_p, β_T, β_S, γ_V между собой и с теплоемкостями C_p и C_V:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{p}\cdot\frac{\alpha_p}{\beta_T\gamma_V}=1;\\ &C_p - C_V = \frac{VT\alpha_p^2}{\beta_T};\\ &\frac{C_p}{C_V}=\frac{\beta_T}{\beta_S}. \end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}39)$$

У воды при $t>4°$ C $\alpha_p>0$; при $t<4°$ C $\alpha_p<0$; при $t=4°$ C $\alpha_p=0$; соответственно этому у воды при 4° C теплоемкости C_p и C_V равны.

СКОРОСТЬ ЗВУКА

В термодинамике и газодинамике важную роль играет скорость звука.

В сплошной среде, будь то газ, жидкость или твердое тело, всякое изменение состояния любой малой части среды (т. е. местное возмущение), вызванное действием каких-либо внешних сил, передается окру-

жающим частям среды, распространяясь из точки возникновения с некоторой скоростью, зависящей от упругих свойств и плотности среды.

Возмущение называется малым, если вызванные им изменения параметров состояния среды (давления, плотности, температуры и т. д.) малы по сравнению со значениями этих параметров в невозмущенной, т. е. находившейся в равновесии, среде. Примером малых возмущений являются распространяющиеся в среде звуковые волны, состоящие из чередующихся сгущений и разрежений, периодически возникающих в каждой точке среды, через которую проходит звуковая волна. Скорость распространения малых возмущений одинакова со скоростью распространения звуковых волн и называется скоростью звука.

Таблица 3-1

Скорость звука в газах (при $t=15°$ С)

Газ	Показатель адиабаты k	Скорость звука c, м/сек
Гелий (He)	1,66	1 000
Водород (H_2)	1,41	1 320
Азот (N_2)	1,40	347
Кислород (O_2)	1,40	323
Воздух	1,40	342
Углекислота (CO_2)	1,30	273

В распространяющейся звуковой волне процессы сжатия и расширения происходят настолько быстро, что теплообмена между той частью тела (газа или жидкости), через которую проходит звуковая волна, и другими частями тела практически не успевает происходить, и поэтому изменение состояния тела при прохождении через него звуковой волны осуществляется без подвода или отвода тепла, т. е. адиабатически. А так как вследствие малости изменений состояния действие внутреннего трения также оказывается исчезающе малым, то звуковые колебания можно рассматривать как обратимый адиабатический или изоэнтропический процесс, безразлично к тому, как меняется состояние всего тела в целом.

Скорость звука представляет собой характерную для данного вещества величину, зависящую от состояния и природы вещества. Она равняется:

$$c=\sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}. \qquad (3\text{-}40)$$

В случае идеального газа $(\partial p/\partial v)_s$ равняется $-\frac{c_p p}{c_v v}=-\frac{kRT}{v^2}$, и поэтому скорость звука будет равна:

$$c=\sqrt{kRT}.$$

Эта формула в случае сильно разреженных газов хорошо подтверждается опытом.

Значения скорости звука для различных газов в разреженном состоянии приводятся в табл. 3-1.

T—s ДИАГРАММА

Для анализа процессов взаимного превращения тепла и работы в системах, состояние которых характеризуется двумя независимыми параметрами, особенно удобно пользоваться параметрами T и s, рассматривая все остальные свойства как функции этих параметров.

Если по оси абсцисс откладывать значения удельной энтропии s рассматриваемого тела, а по оси ординат — значения его абсолютной температуры T, то равновесное состояние тела изобразится точкой с координатами T, s, равными значениям температуры и удельной энтропии тела в данном состоянии. Обратимый процесс изменения состояния тела от начального состояния *1* до некоторого состояния *2* изобразится

на $T—s$ диаграмме непрерывной кривой, проходящей через точки *1* и *2* (рис. 3-14) *.

Количество тепла q, которое получает 1 *кг* рассматриваемого тела при обратимом изменении состояния от точки *1* до точки *2*, равняется интегралу $\int_1^2 T\,ds$, взятому вдоль кривой процесса от точки *1* до точки *2*. Но из рис. 3-14 видно, что этот интеграл равен площади *122′1′*, заключенной между кривой процесса и осью Os.

Следовательно, количество тепла, полученное 1 *кг* тела, при обратимом процессе изменения состояния изображается на $T—s$ диаграмме площадью, заключенной между кривой процесса и осью абсцисс. $T—s$ диаграмму называют поэтому тепловой диаграммой.

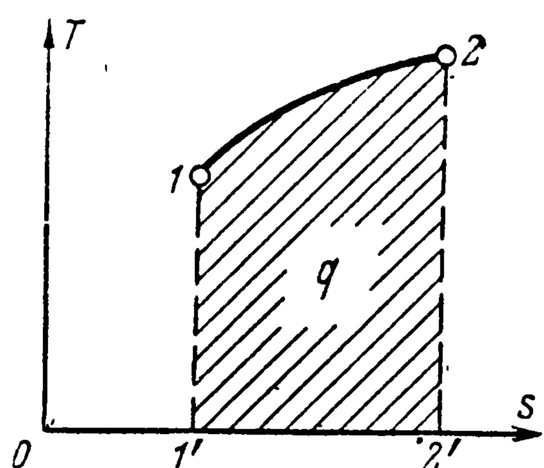


Рис. 3-14.

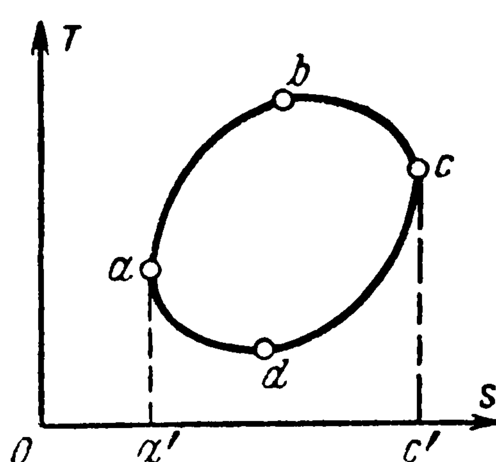


Рис. 3-15.

Если энтропия возрастает, т. е. $ds>0$, то и $dq>0$; при $ds<0$, $dq<0$.

Обратимый круговой процесс изображается на $T—s$-диаграмме замкнутой кривой *abcda* (рис. 3-15). При изменении состояния тела от крайней левой точки *a* до крайней правой точки *c*, т. е. вдоль кривой *abc*, во всех точках которой $ds>0$, тело получает тепло. Количество полученного телом тепла равняется интегралу $\int_{abc} T\,ds$, т. е. площади *abcc′a′*; количество отданного телом тепла q_2 при изменении состояния тела от точки *c* до *a*, т. е. при возвращении тела к исходному состоянию *a* по пути *cda*, где $ds<0$, равняется интегралу $\int_{cda} T\,ds$, или площади *adcc′a′*. Разность полученного и отданного телом тепла представляет собой согласно первому началу термодинамики полезную внешнюю работу, совершенную 1 *кг* рассматриваемого тела при круговом процессе над внешним объектом работы:

$$l' = \oint T\,dS.$$

Это равенство вытекает непосредственно и из термодинамического тождества, если учесть, что $\oint di = 0$.

Таким образом, работа, произведенная 1 *кг* тела при обратимом круговом процессе, численно равняется величине площади, ограниченной на $T—s$ диаграмме кривой процесса (т. е. площади цикла).

Цикл Карно на $T—s$ диаграмме имеет форму прямоугольника (рис. 3-16).

i—s ДИАГРАММА

Для анализа процессов изменения состояния тела весьма удобна предложенная Молле $i—s$ диаграмма, на которой по оси абсцисс откладываются значения удельной энтропии s тела, а по оси ординат — значения удельной энтальпии его i (рис. 3-17). С помощью этой диа-

* $T—s$ диаграмма была предложена Белпайром.

граммы изменение энтальпии в процессе определяется длиной отрезка между проекциями начальной и конечной точек процесса на ось ординат. В случае изоэнтропического процесса, когда

$$l' = i_1 - i_2,$$

полезная внешняя работа численно равна длине вертикального отрезка, проведенного из точки *1* в точку *2* (рис. 3-18).

При изобарическом процессе

$$q = i_2 - i_1$$

и, следовательно, расстояние между проекциями конечной и начальной точек процесса на вертикальную ось представляет собой поглощенное

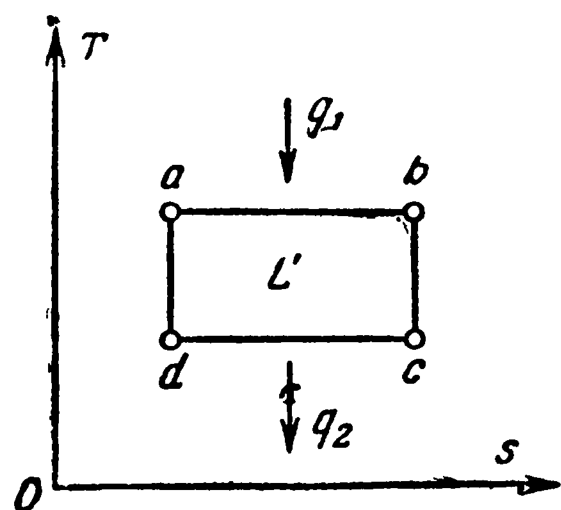


Рис. 3-16.

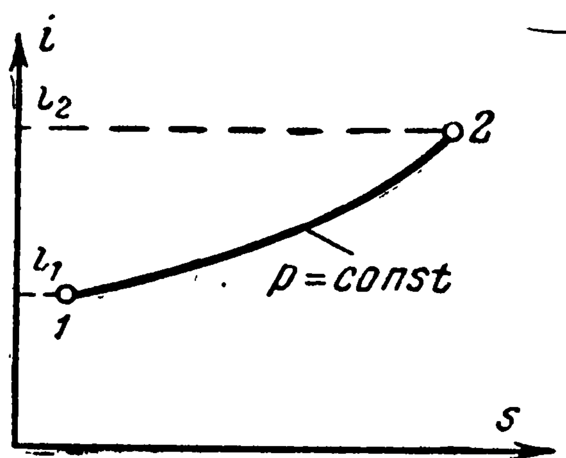


Рис. 3-17.

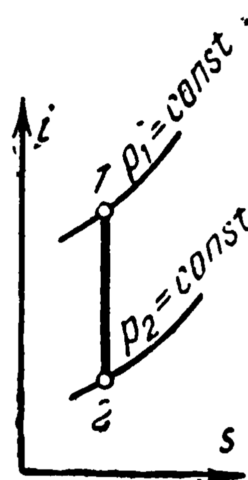


Рис. 3-18.

телом тепло при $p = \text{const}$. Поскольку dq равняется Tds, для изобарического процесса

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T,$$

т. е. изобара на i—s диаграмме имеет в каждой точке угловой коэффициент, равный абсолютной температуре, и, следовательно, представляет собой восходящую кривую.

3-6. МАКСИМАЛЬНАЯ ПОЛЕЗНАЯ ВНЕШНЯЯ РАБОТА

Основываясь на втором начале термодинамики, можно установить количественное соотношение между работой, которая могла бы быть совершена системой в данных условиях при обратимом процессе, и действительной работой, которая производится в тех же условиях при необратимом протекании процесса.

ТЕОРЕМА ГЮИ—СТОДОЛА

Согласно первому началу термодинамики полезная внешняя работа, производимая телом при переходе из состояния *1* в состояние *2*, которая включает в качестве составляющей $L_V \neq 0$, согласно уравнению (2-9) равна:

$$L' = Q + I_1 - I_2.$$

Пусть, например, требуется определить полезную внешнюю работу, которую может произвести тело, находящееся во внешней среде, давление и температура которой постоянны и равны p' и T'. Равновесия между телом и окружающей средой может не быть, так что в общем случае температура и давление тела не равны температуре и давлению среды, т. е. $p \neq p'$; $T \neq T'$; при этом начальное и конечное состояния тела предполагаются равновесными, с тем чтобы их можно было характеризовать определенными значениями I и S. Вследствие неравенства температуры и давления тела и окружающей среды с телом могут происходить как

обратимые, так и необратимые процессы. В течение каждого из этих процессов тело будет обмениваться теплом с окружающей средой и, кроме того, совершать полезную работу над внешним объектом работы (который предполагается теплоизолированным как от рассматриваемого тела, так и от окружающей среды).

Тепло Q, полученное телом от окружающей среды, равняется $-T'\Delta S'$, где $\Delta S'=S'_2-S'_1$ — изменение энтропии окружающей среды в результате процесса *1—2*.

Внешняя среда вместе с находящимся в ней телом представляет собой адиабатически изолированную систему, энтропия которой S^* равняется сумме энтропий среды S' и тела S. Изменение энтропии окружающей среды поэтому равняется:

$$\Delta S'=\Delta S^*-(S_2-S_1).$$

Из этого следует, что

$$Q=-T'(S_1-S_2)-T\Delta S^*.$$

Подставив найденное значение Q в выражение для L', получим:

$$L'=I_1-I_2-T'(S_1-S_2)-T'\Delta S^*. \qquad (3\text{-}41)$$

Согласно второму началу термодинамики изменение энтропии ΔS^* адиабатически изолированной системы не может быть отрицательным: ΔS^* или равно нулю (при обратимом процессе), или больше нуля (при необратимом процессе). Поэтому

$$L'\leqslant I_1-I_2-T'(S_1-S_2). \qquad (3\text{-}42)$$

При обратимом процессе, когда $\Delta S^*=0$, полезная внешняя работа максимальна и равна:

$$L'_{\text{макс}}=I_1-I_2-T'(S_1-S_2). \qquad (3\text{-}43)$$

Максимальная работа $L'_{\text{макс}}$ называется также **теоретической работой**.

При необратимом процессе, осуществляемом между теми же самыми начальным и конечным состояниями *1* и *2*,

$$L'=L'_{\text{макс}}-T'\Delta S^*, \qquad (3\text{-}44)$$

т. е. **действительная полезная внешняя работа меньше максимальной на положительную величину, равную** $T'\Delta S^*$ (**теорема Гюи-Стодола**).

Чем больше приращение энтропии, т. е. чем больше степень необратимости процесса, тем меньше производимая системой работа.

При выводе уравнений (3-41)—(3-44) предполагалось, что начальное и конечное состояния тела являются равновесными. В общем случае это предположение не обязательно; достаточно, как это легко установить из проведенных рассуждений, чтобы в начальном и конечном состояниях тело характеризовалось определенными значениями энтальпии и энтропии (что имеет место и в неравновесном состоянии).

РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ТЕЛА И ПОТЕРЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ИЗ-ЗА НЕОБРАТИМОСТИ

В теории тепловых двигателей, а следовательно, и в технической термодинамике важное значение имеет процесс перехода тела из заданного начального состояния, отличающегося по своим параметрам от параметров окружающей среды, в состояние равновесия с окружающей средой. Именно при таких процессах производится в тепловых двигателях полезная внешняя работа; при этом в исходное начальное состоя-

ние рабочее тело переводится посредством нагревания от источника тепла, а также предварительного сжатия.

В связи с большим практическим интересом процессов перехода тела из заданного состояния в состояние равновесия с окружающей средой рассмотрим их более подробно.

Предположим, что исходное состояние тела характеризуется значениями энтальпии и энтропии I и S, причем температура тела и его давление не равны температуре и давлению окружающей среды (в случае тепловых двигателей окружающей атмосферы), т. е. $T \neq T'$ и $p \neq p'$.

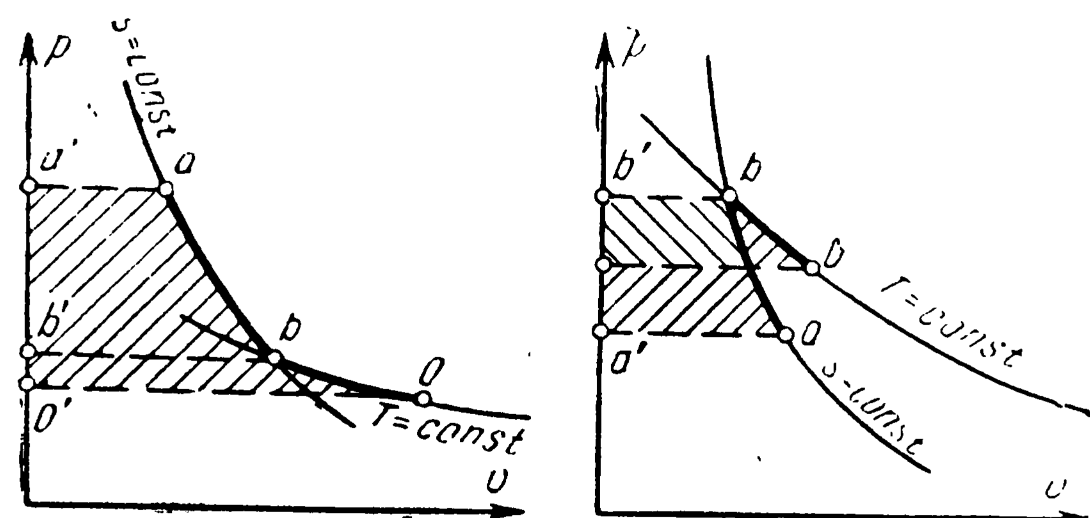


Рис. 3-19.

В состоянии равновесия с окружающей средой тело будет иметь значения энтальпии и энтропии, которые мы обозначим через I_0 и S_0; давление и температура тела будут понятно те же, что и у окружающей среды, т. е. $p' = p_0$ и $T' = T_0$. Полезная внешняя работа, которая будет произведена телом при этом переходе, определяется при помощи тех же рассуждений, которые были приведены выше, и составит в согласии с формулой (3-41):

$$L' = I - I_0 - T'(S - S_0) - T'\Delta S^*.$$

В случае тепловых двигателей $L'_V = 0$, и поэтому вся работа связана с изменением объема и давления тела.

Удельная полезная внешняя работа будет равна:

$$l' = i - i_0 - T'(s - s_0) - T'\Delta s^*.$$

Здесь Δs^* представляет собой отнесенное к 1 *кг* тела приращение энтропии всей системы в целом, т. е. окружающей среды и тела, а первые два члена правой части — максимальную удельную полезную внешнюю работу, которую может произвести тело при обратимом переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой; она называется работоспособностью тела в данном состоянии и обозначается через l'_0:

$$l'_0 = i - i_0 - T'(s - s_0). \tag{3-45}$$

Величину $T'\Delta s^*$, равную произведению абсолютной температуры окружающей среды на отнесенное к единице массы тела приращение энтропии всей системы Δs^*, из-за необратимости процесса называют потерей работоспособности $\Delta l'_0$. Следовательно, действительная полезная внешняя работа, которая может быть произведена 1 *кг* тела при переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой, равняется:

$$l' = l'_0 - \Delta l'_0. \tag{3-46}$$

Потеря работоспособности в результате всего процесса в целом характеризует уменьшение полезной внешней работы в данном процессе, т. е. оказывается вместе с тем и потерей полезной внешней работы во всем процессе. В § 9-2 наряду с потерями работоспособности и полезной внешней работы во всем процессе в целом будут рассмотрены потери работоспособности и полезной работы в элементах теплового двигателя, т. е. на отдельных участках процесса.

Работоспособность тела в некотором состоянии a допускает простое графическое истолкование (рис. 3-19 и 3-20). Так как для перехода

тела из начального состояния a в состояние 0 равновесия с окружающей средой имеется в распоряжении только один источник тепла — окружающая среда, то обратимо этот переход можно осуществить при помощи двух единственно возможных процессов: изоэнтропического и изотермического при температуре $T'=T_0$. Этими процессами являются изоэнтропический процесс ab от a до некоторой промежуточной между a и 0 точки b, в которой температура тела не отличается от температуры T' окружающей среды, и обратимый изотермический переход при температуре T' от точки b до точки 0, в которой давление тела достигает давления окружающей среды p'; на рисунках линия обратимого перехода $ab0$ изображена в координатах $p—v$ и $i—s$.

Полезная внешняя работа l' равняется интегралу $-\int v\,dp$, взятому по кривой обратимого перехода $ab0$. Соответственно этому на $p—v$ диаграмме максимальная полезная внешняя работа, или работоспособность тела l'_0, изобразится алгебраической суммой площадей $aa'b'b$ и $bb'0'0$.

На $i—s$ диаграмме максимальная полезная внешняя работа l'_0 выражается длиной вертикального отрезка $a0'$, где точка $0'$ определяется путем следующего построения. В точке 0 проводится касательная к проходящей через 0 изобаре. Учитывая, что в точке 0 угловой коэффициент изобары $(\partial i/\partial s)_p$ согласно (3-22) равен T', а i и s имеют значения i_0, s_0, уравнение этой касательной можно записать как

$$i-i_0=T'(s-s_0).$$

Поэтому в точке $0'$ пересечения касательной с изоэнтропой, проходящей через начальную точку a, энтальпия $i_{0'}=i_0+T'(s_a-s_0)$ и, следовательно, разность энтальпий в точках a и $0'$ составит $i_a-i_0-T'(s_a-s_0)=l'_0$. Таким образом, работоспособность тела в данном состоянии определяется длиной вертикального отрезка от начальной точки до точки пересечения вертикали с касательной к изобаре, проходящей через конечную точку равновесия с окружающей средой. Эту касательную иногда называют «прямой окружающей среды».

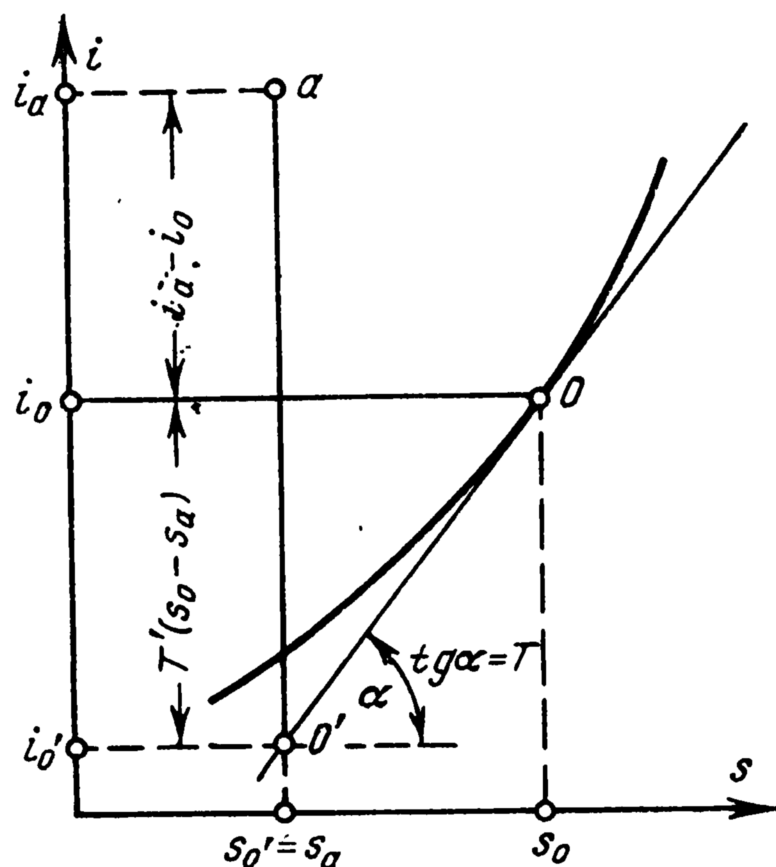


Рис. 3-20.

Уравнения (3-44) и (3-46) представляют собой основные соотношения между действительной работой и максимальной полезной внешней работой. Эти уравнения имеют самое общее значение и справедливы для любых термодинамических систем; с их помощью по известным конечным и начальным значениям энтропий всех участвующих в процессе тел может быть определена разность между максимальной (теоретически располагаемой) полезной внешней работой и действительной произведенной работой, т. е. потеря работы из-за необратимости процесса.

Как ясно из предыдущего, потеря полезной работы связана с тем, что некоторая доля работоспособной энергии, которая при обратимом проведении процесса могла бы быть превращена в полезную работу, при необратимом процессе в работу не переходит и либо передается в виде избыточного тепла теплоприемнику (которым в действительных условиях является окружающая атмосфера), либо остается внутри теплоотдатчика в виде неиспользованного, т. е. не полученного рабочим телом, тепла.

3-7. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Изучение свойств различных веществ при низких температурах, близких к абсолютному нулю температуры T, обнаруживает следующую важную закономерность в поведении реальных веществ: в области абсолютного нуля температуры энтропия тела в любом равновесном состоянии его не зависит от температуры, объема и других параметров, характеризующих состояние тела, т. е. при $T \longrightarrow 0$

$$S = S_0.$$

Этот результат, являющийся обобщением ряда опытных фактов и не вытекающий непосредственно из первого или второго начала термодинамики, составляет содержание тепловой теоремы Нернста.

Из тепловой теоремы следует, что вблизи абсолютного нуля температуры теплоемкости c_V и c_p, равные соответственно $T(\partial s/\partial T)_V$ и $T(\partial s/\partial T)_p$, вследствие равенства нулю при $T \longrightarrow 0$ производных $(\partial s/\partial T)_V$ и $(\partial s/\partial T)_p$ обращаются в нуль; вообще при $T=0$ равняется нулю теплоемкость любого процесса: $c_X = T(\partial s/\partial T)_X$. Равным образом обращается при $T \longrightarrow 0$ в нуль и производная $(\partial v/\partial T)_p$ (а, следовательно, и коэффициент теплового расширения), равная согласно (3-34) производной $(\partial s/\partial p)_T$.

В каком бы состоянии — жидком или твердом, в виде чистого вещества или химического соединения — ни существовало вещество, энтропия его согласно тепловой теореме при $T \longrightarrow 0$ имеет одно и то же значение, если вещество в каждом из этих состояний находится в термодинамическом равновесии.

Так, например, при $T \longrightarrow 0$ энтропии жидкого и твердого состояний любого вещества будут равны, а энтропия смеси, состоящей из 1 *кмоль* вещества A и 1 *кмоль* вещества B, будет равна энтропии 1 *кмоль* химического соединения вещества A и B.

Постоянство энтропии при $T \longrightarrow 0$ означает, что в области абсолютного нуля температуры dQ всегда равняется нулю, т. е. любая из изотерм совпадает с адиабатой $s = s_0$. Таким образом, всякая изотермическая система при $T \to 0$ ведет себя как адиабатическая система, и может совершать работу только за счет своей внутренней энергии, не поглощая тепла от окружающих тел и не отдавая тепла им, и, обратно, всякая адиабатическая система не отличается в этой области от изотермической.

Из последнего следует, что путем адиабатического расширения тела достигнуть абсолютного нуля температуры невозможно. Равным образом нельзя достигнуть абсолютного нуля температуры и с помощью отвода тепла от тела, поскольку при $T \longrightarrow 0$ всякое тело при любом процессе изменения состояния его сохраняет неизменное значение энтропии, перестает отдавать тепло окружающей среде.

Планком было высказано предположение, что при температуре абсолютного нуля энтропия всех веществ в состоянии равновесия обращается в нуль, т. е. $s_0 = 0$; это утверждение составляет содержание третьего начала термодинамики.

Так как все обычные газы, находящиеся под неисчезающе малыми давлениями конденсируются значительно раньше, чем достигается температура $T=0$, то утверждение, содержащееся в третьем начале термодинамики, относится по существу к конденсированным системам, т. е. к твердым и жидким телам (из всех веществ только гелий II остается жидкостью при $T \to 0$, а все другие переходят в твердое состояние при более высоких температурах).

Из третьего начала термодинамики вытекает следующее важное следствие: вблизи абсолютного нуля температуры все термодинамические величины, характеризующие равновесное состояние тела, перестают зависеть от температуры. Отсюда, в частности, следует, что частные производные по температуре от всех термодинамических функций, например энтропии, внутренней энергии, энтальпии и др., а также от давления и объема при $T \to 0$ обращаются в нуль.

Третье начало термодинамики представляет собой макроскопическое проявление квантовых свойств материи; оно является точным законом природы.

На основании третьего начала термодинамики по известной величине теплоемкости можно вычислить абсолютное значение термодинамических функций. Так, например, значения энтропии и энтальпии тела при заданных температуре и давлении определяются уравнениями:

$$s(p, T) = \int_0^T \frac{c_p(p, T)}{T} dT;$$

$$i(p, T) = \int_0^T c_p(p, T)\, dT + i_0,$$

причем c_p берется при данном значении давления p.

Как показывает опыт, при низких температурах теплоемкость c_p можно представить в виде:

$$c_p = T^m(a + bT + cT^2),$$

где m — положительная постоянная, а коэффициенты a, b, c являются функциями давления; для кристаллического тела $m = 3$.

На рис. 3-21 показаны зависимости теплоемкости некоторых твердых тел от температуры.

Вычисленные указанным выше путем значения энтропии некоторых веществ, отнесенные к стандартным условиям, приводятся ниже (табл. 3-2).

Таблица 3-2

Абсолютные энтропии некоторых веществ (при p=0,981 *бар* и t=298° С)

Вещество	s_μ, *ккал/(кмоль·*° К)	Вещество	s_μ, *ккал/(кмоль·*°К)
H_2	31,211	С (графит)	1,3609
O_2	49,003	H_2O (жидк.)	16,716
CO	47,301	CH_4	44,50
CO_2	51,061		

Воспользовавшись приведенным выше выражением для s, можно строго доказать, что абсолютный нуль температуры недостижим. Рассмотрим для этого обратимое адиабатическое охлаждение тела, которое, как будет ясно из дальнейшего, приводит к наибольшему понижению температуры, т. е. является наиболее эффективным способом охлаждения. Пусть начальное состояние тела определяется параметрами p_1 и T_1; тогда энтропия его в этом состоянии будет равна:

$$s_1 = \int_0^{T_1} \frac{c_p(p = p_1, T_1)}{T} dT.$$

При обратимом адиабатическом процессе энтропия тела не меняется, т. е. $s=s_1$; поэтому в любой точке этого процесса должно быть:

$$\int_0^T \frac{c_p(p,\ T)}{T}\,dT = \int_0^{T_1} \frac{c_p(p=p_1, T_1)}{T}\,dT.$$

Так как при $T=0$ интеграл в левой части обращается в нуль, то если абсолютный нуль температуры достижим, интеграл, стоящий в правой части, должен быть равен нулю, что невозможно, поскольку c_p при всякой конечной температуре не равна нулю и положительна. Из этого и вытекает недостижимость абсолютного нуля температуры. На этом основании третье начало термодинамики часто формулируют следующим образом: никакими способами невозможно охладить тело до абсолютного нуля температуры, т. е. абсолютный нуль температуры недостижим. Это, однако, не означает невозможность получения температур, сколь угодно близких к $T=0$.

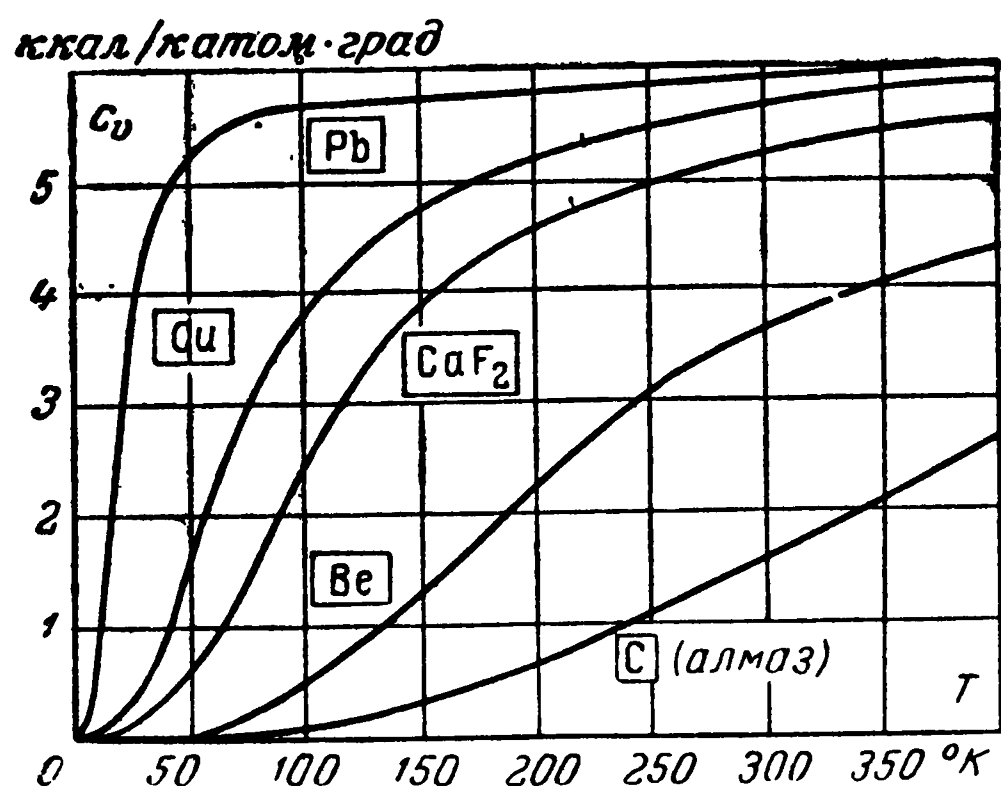


Рис. 3-21.

Заметим, что утверждение о недостижимости абсолютного нуля температуры не связано со вторым началом термодинамики. Из последнего утверждения вытекает лишь неосуществимость теплового двигателя Карно с температурой теплоприемника, равной абсолютному нулю.

Отметим в заключение, что идеальные газы не удовлетворяют тепловой теореме Нернста. Действительно, для идеального газа производная $(\partial p/\partial T)_V$, равная R/v, при $T=0$ не обращается в нуль, как это должно было бы быть согласно тепловой теореме. Равным образом разность теплоемкостей c_p и c_V равняется при $T=0$ не нулю, как этого требует тепловая теорема, а газовой постоянной R. Несоответствие свойств идеальных, т. е. сильно разреженных, газов тепловой теореме связано с неприменимостью уравнения Клапейрона—Менделеева при низких температурах. При низких температурах разреженные газы подчиняются не уравнению Клапейрона—Менделеева, а более сложному уравнению состояния, учитывающему квантовые эффекты (вырождение газа).

Энтропия какого-либо газа в идеальном состоянии может быть определена из рассмотрения последовательного изобарического перехода из конденсированной фазы этого вещества, находящегося при $T=0$ и данном давлении, до заданного состояния вещества в виде предельно разреженного газа; сумма изменений энтропии на каждом из участков этого перехода даст искомое значение энтропии газа в идеальном состоянии.

3-8. ОТКРЫТИЕ И РАЗВИТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

ИСТОРИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ВТОРОГО НАЧАЛА

История открытия второго начала термодинамики представляет собой одну из самых замечательных, полную драматизма глав общей истории науки, последние страницы которой еще далеко не дописаны. Потребовалось усилия не одного, а многих национальных гениев, для

того чтобы приоткрыть завесу над сокровенной тайной природы, которую мы называем сейчас вторым началом термодинамики. Имена знаменитого французского ученого и инженера Карно, известного немецкого ученого Клаузиуса, великих ученых англичанина Томсона (лорда Кельвина), австрийца Больцмана и немца Планка, крупного русского ученого Шиллера и многих других неразрывно связаны с открытием и развитием этого фундаментального закона.

Первая догадка о существовании особого принципа, определяющего закономерности превращения тепла в работу, была высказана С. Карно (в его знаменитом сочинении «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эти силы») через 40 лет после появления паровой машины и еще до того, как стало известным первое начало термодинамики. Задача, которую ставил себе Карно в своем исследовании, состояла в анализе действия паровой машины, с тем чтобы выяснить, как сделать, чтобы она стала наилучшей и наиболее экономичной. Этот анализ привел Карно к основополагающей гипотезе о том, что *при постоянной температуре нельзя полученное от тела тепло превратить в работу, не произведя при этом никаких изменений в самом теле или других окружающих его телах*. По существу этот вывод представлял собой начальную, исторически первую формулировку второго начала термодинамики. Таким образом, исследование Карно знаменовало собой рождение новой физической теории — теории тепла, или термодинамики. Но работа Карно содержала нечто большее, чем просто описание нового физического принципа. Она включала также конкретные результаты, полученные на основе этого общего принципа, в частности блестящее доказательство независимости к. п. д. обратимой машины от природы рабочего вещества, известное теперь под именем теоремы Карно. Другим важным выводом из исследований Карно явилось доказательство того факта, что к. п. д. обратимого теплового двигателя является верхним пределом эффективности действия двигателя вообще.

Работа Карно появилась в то время, как в науке господствовала теория теплорода, а об эквивалентности тепла и работы еще никто и не догадывался. Карно не мог при своем анализе опираться на закон сохранения энергии. Тем более замечательными и гениальными представляются нам сейчас исследования Карно, результаты которых сохранили свою силу доныне, и нет никаких оснований считать, что они утратят свое значение при последующем развитии термодинамики.

После Карно обоснование второго начала термодинамики занимался Р. Клаузиус. Он исходил из идей Карно и придал выводам последнего большую простоту, однако некоторые из введенных Клаузиусом упрощений оказались впоследствии не вполне точными, а его экстраполяция выводов второго начала на всю Вселенную просто неверной. Значение исследований Клаузиуса состоит в доказательстве того, что второе начало термодинамики может быть выражено в виде утверждения о невозможности для тепла самопроизвольно переходить от менее нагретого к более нагретому телу, а также в форме закона возрастания энтропии изолированной системы.

Дальнейшее развитие второго начала термодинамики связано с именами В. Томсона, Н. Н. Шиллера, К. Каратеодори, М. Планка.

Томсон сформулировал второе начало термодинамики в виде утверждения о невозможности существования теплового двигателя, который производил бы работу только за счет охлаждения одного источника тепла, без того, чтобы в самом теле или окружающих его телах не произошли какие-либо остаточные изменения.

К. Каратеодори и Н. Шиллер придали второму началу термодинамики форму утверждения о существовании состояний термодинамической системы, недостижимых адиабатическим путем.

М. Планк использовал понятие о вечном двигателе второго рода для формулировки второго начала термодинамики в следующем виде: невозможно устройство, в результате действия которого производилась бы положительная работа только за счет охлаждения одного тела, без каких-либо изменений в других телах. (Эту формулировку называют иногда формулировкой Томсона—Планка, поскольку понятие о вечном двигателе второго рода в упомянутом смысле имелось уже у Томсона.)

Л. Больцман развил новое направление, дав статистическое обоснование второго начала термодинамики.

Каждая из приведенных выше формулировок второго начала акцентрировала внимание на каких-либо определенных особенностях макроскопических процессов (понятно, что в качестве определяющих выбирались главнейшие особенности) и в историческом плане отвечала разным этапам развития термодинамики или физики вообще. Все эти формулировки представлялись вполне эквивалентными, пока в 50-х годах текущего столетия не были открыты состояния с отрицательными абсолютными температурами, существенно отличающиеся от обычных состояний, когда абсолютные температуры всегда положительны.

СОСТОЯНИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ АБСОЛЮТНЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

Важно отметить, что общие законы термодинамики (в том числе второе и третье начала) не содержат каких-либо ограничений в отношении знака абсолютной температуры. Это видно хотя бы из того, что выражение для термического к. п. д. обратимого цикла Карно не приводит к бессмысленному результату при отрицательных T_1 и T_2 (если одновременно $T_1<0$ и $T_2<0$). Это означает, что состояния с отрицательными абсолютными температурами термодинамически вполне допустимы.

В 1951 г. при изучении ядерных спинов в чистых кристаллах фтористого лития LiF было обнаружено, что при сложном воздействии сильного магнитного поля или высокочастотного импульса ядерные спины ориентируются в пространстве против поля, т. е. так, как если бы абсолютная температура была отрицательной величиной. Это был первый случай реализации состояний тела с отрицательной абсолютной температурой.

В настоящее время представляется возможным сделать общие выводы о состояниях с отрицательной температурой.

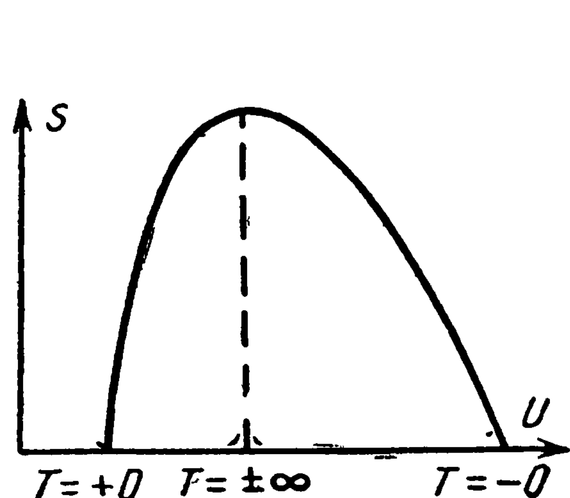


Рис. 3-22.

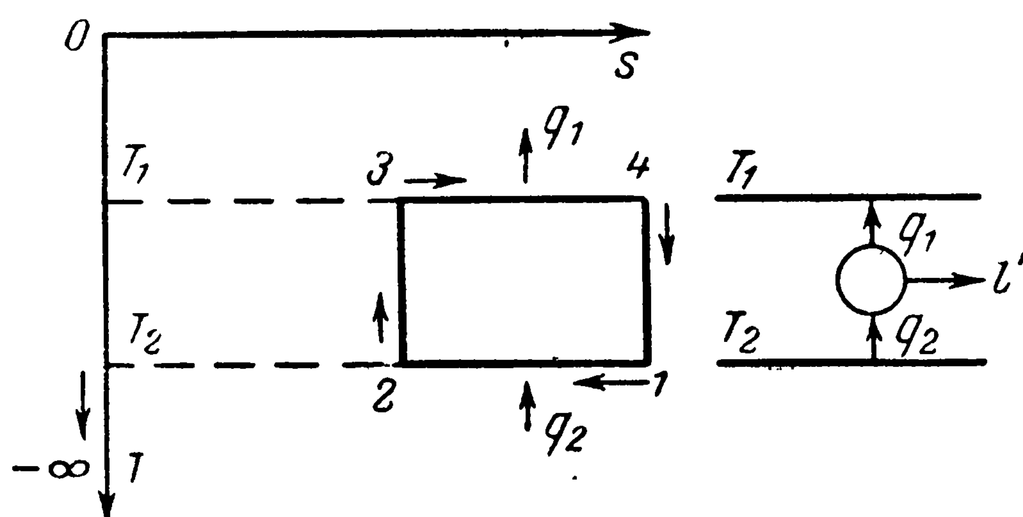


Рис. 3-23.

Во-первых, область состояний с отрицательной абсолютной температурой лежит над областью положительных абсолютных температур, как показано на рис. 3-22; граница этих областей соответствует бесконечно большим положительным и отрицательным значениям абсолютной температуры; энтропия тела изменяется от нуля при $T=+0$ до некоторого конечного значения при $T=\pm\infty$ и затем снова обращается в нуль при $T=-0$.

Во-вторых, термодинамические понятия «работы», «теплоты», «более нагретого» или «менее нагретого» тела сохраняют свою силу; в частности, при $T<0$ более нагретым телом считается то, которое имеет более высокую отрицательную температуру (т. е. меньшую по своей абсолютной величине). Отличием является лишь то, что в противоположность обычным системам с $T>0$ в системах с $T<0$ тепло переходит в работу без всякой компенсации, а работа превращается в тепло только с компенсацией. Первое начало термодинамики, естественно, сохраняет свое аналитическое выражение, так же как сохраняется и аналитическое выражение второго начала термодинамики (в виде $dS=dQ/T$).

Что касается различных формулировок второго начала термодинамики, то первая формулировка сохраняет свою силу: как при $T>0$, так и при $T<0$ тепло само по себе переходит всегда лишь от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой.

Вторая формулировка второго начала термодинамики о невозможности вечного двигателя второго рода также сохраняет свою силу, однако вследствие некоторого различия в свойствах систем с $T>0$ и $T<0$ эту формулировку нужно уточнить следующим образом: вечный двигатель второго рода (т. е. устойство, которое полностью превращало бы в работу тепло какого-либо тела, без передачи части этого тепла другим телам) невозможен, причем это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем с $T>0$ и допускает обращение для необычных систем при $T<0$ (невозможность обращения утверждения о вечном двигателе второго рода означает, что если тепло нельзя превратить в работу полностью без компенсации, то работу можно превратить в тепло полностью без всяких компенсаций).

Формулировка второго начала термодинамики о существовании адиабатически недостижимых состояний также сохраняет свою силу.

Что касается формулировки второго начала термодинамики в форме Томсона—Планка, то она перестает быть справедливой при $T<0$, так как в области отрицательных температур можно осуществить вечный двигатель второго рода в смысле Томсона—Планка, т. е. такой, который производил бы работу только за счет охлаждения одного тела, без каких-либо изменений в других телах. Это ясно из рассмотрения работы двигателя Карно при $T<0$ (рис. 3-23) *. В случае $T<0$ термический к. п. д. цикла η_t будет отрицателен (поскольку $T_2/T_1>1$) и соответственно $|q_2|>|q_1|$. Это значит, что полезная работа будет положительной, если $q_1<0$, а $q_2>0$, причем цикл, конечно, должен осуществляться по часовой стрелке. Таким образом, цикл двигателя Карно в области отрицательных температур характеризуется отводом от нижнего источника тепла ($T_2<T_1$) тепла q_2 и передачей верхнему источнику тепла $q_1=l—q_2$, или $|q_1|=|q_2|—|l|$. Поскольку с помощью теплового контакта между источниками тепла все количество тепла может быть передано от верхнего источника к нижнему, в результате цикла может быть произведена работа за счет теплоты одного тела (нижнего источника тепла) без каких-либо изменений в окружающих телах.

Третье свойство систем с $T<0$ заключается в невозможности осуществления обратимого цикла Карно между температурами с разными знаками, так как для этого надо было бы обратимо пройти через бесконечно большие температуры, что неосуществимо; в действительности переход к состояниям с отрицательной абсолютной температурой происходит неравновесно.

Открытие состояний с отрицательной температурой обогатило физическое содержание второго начала термодинамики. Вместе с тем оно явилось еще одним свидетельством наряду с проблемой границ применимости, что этот великий принцип природы далеко еще не познан и, следовательно, история второго начала термодинамики отнюдь еще не завершена.

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ВТОРОГО НАЧАЛА

Второе начало термодинамики по современным представлениям не является точным законом природы, подобным законам сохранения количества движения или сохранения энергии. Второе начало термодинамики имеет, как подробно будет показано в § 3-9, статистический характер и поэтому выполняется лишь «в среднем». Это всегда надо иметь в виду, хотя в макроскопических явлениях отклонения от второго начала настолько редки, что во всех практических случаях ими можно пренебрегать.

Иногда вытекающее из основного уравнения (3-45) уменьшение полезной внешней работы адиабатически изолированной системы с возрастанием энтропии системы из-за необратимости происходящих в ней реальных процессов связывают с якобы действующей в природе тенденцией всех процессов приводить к «обесцениванию» или «деградации» энергии. Согласно этой точке зрения во Вселенной, которая рассматривается как изолированная система, с течением времени энтропия возрастает и вследствие этого уменьшается возможность превращения теплоты в работу, или, другими словами, происходит «деградация» энергии. В результате этого Вселенная в конце концов должна достигнуть состоя-

* Здесь снова под q_1+q_2 понимается алгебраическая сумма.

ния абсолютного теплового равновесия («тепловой смерти»), при котором всякие процессы прекратятся, а превращения энергии станут невозможными.

Указанная точка зрения является совершенно неправильной; она связана с произвольным распространением второго начала термодинамики, имеющего силу для систем земных размеров, на всю бесконечную Вселенную. Утверждать, что в природе постоянно происходит только необратимое рассеяние энергии, значит совершать грубейшую ошибку, противоречащую нашим знаниям о происходящих во Вселенной процессах и основным представлениям диалектического материализма о неуничтожимости движения и бесконечности процесса развития материи.

В природе наряду с рассеянием энергии всегда происходят обратные процессы, в результате которых из «рассеянной» энергии возникают новые виды энергии, например энергия электрических зарядов, энергия возбуждения и распада атомов и др.

Энгельс первый высказал мысль о том, что излученная звездами в мировое пространство материя (т. е. «рассеянная энергия») должна снова сконцентрироваться и дать начало новому круговороту материи.

Современная наука, хотя и в крайне схематической форме, все же способна ответить на вопрос, каким образом происходит эта концентрация материи в природе. Межзвездная пыль, газы и другие формы материи, в том числе «обломки» прежде существовавших звезд, «погибших» в результате катастрофического взрыва, под действием сил тяготения концентрируются в огромные туманности, масса которых может во много раз превышать массу Солнца. По мере сжатия такой туманности происходит увеличение температуры до миллионов градусов и выше, тогда начинаются ядерные реакции превращения легких элементов в более тяжелые, например водорода в гелий. Возникновение термоядерных реакций приводит к дальнейшему повышению температуры и светового давления внутри туманности, которую теперь уже следует называть звездой. Световое давление возрастает до тех пор, пока оно не сравняется с силами взаимного притяжения составных частей туманности или звезды, после чего первичная звезда распадается на множество отдельных звезд и обломков.

Таков тот путь, на котором осуществляется во Вселенной переход энергии гравитационных взаимодействий сначала в энергию теплового движения, а затем в ядерную энергию; так, из «холодной рассеянной» материи возникают новые звезды, процесс образования которых имел место во все времена, продолжается в наше время и будет происходить вечно.

В частности, из того факта, что в атмосфере Солнца и внутри него содержится большое количество тяжелых элементов, таких, например, как железо, которые не могли возникнуть в результате простого «ядерного сгорания» водорода в гелий, можно заключить, что Солнце является звездой следующего поколения, образовавшейся из «обломков» звезды, которая взорвалась когда-то раньше.

Второе начало неприменимо не только ко Вселенной. В биологических системах — в мире живых существ — наряду с вытекающим из второго начала стремлением всех упорядоченных процессов переходить в беспорядочные, т. е. тепловые, действует и противоположная тенденция, направленная на развитие и стабилизацию высокого уровня организации в течение жизни организма и обеспечивающая преобладание высокоорганизованных сложных форм движения материи над их стремлением к переходу в беспорядочное тепловое движение. Таким образом, и в живом организме второе начало термодинамики имеет лишь частичное значение.

3-9. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

В случае необратимых процессов конечное состояние адиабатически изолированной системы, как мы убедились в § 3-4, отличается от начального состояния большей величиной энтропии. Следовательно, каждое из состояний адиабатически изолированной системы при необратимом процессе неравноценно любому другому состоянию ее; последующее состояние является как бы более вероятным, т. е. обладает большей вероятностью, чем предшествующее. При обратимых процессах конечное и начальное состояния соответствуют одному и тому же значению энтропии и являются в указанном смысле равноценными, т. е. равновероятными. С этой точки зрения энтропию системы можно считать мерой термодинамической вероятности данного состояния системы, а само содержание второго начала термодинамики рассматривать как утверждение о существовании меры этой термодинамической вероятности. Развивая эти общие соображения на основе представлений о молекулярной структуре вещества, можно, как это будет ясно из дальнейшего, более глубоко вскрыть физический смысл энтропии.

ВЕРОЯТНОСТЬ СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим какую-либо систему, состоящую из одинаковых молекул, число которых N предполагается достаточно большим. Одно и то же состояние всей молекулярной системы в целом (т. е. макроскопическое состояние системы, соответствующее данным значениям внутренней энергии системы U и температуры T) может осуществляться при различном распределении энергии между отдельными молекулами, или, как говорят, при различных микросостояниях системы.

Каждое из микросостояний системы отличается от других значениями координат x, y, z (или в более общей форме написания q_1, q_2, q_3) и импульсов mw_x, mw_y, mw_z (или p_x, p_y, p_z) всех N молекул.

Рассмотрим какое-либо одно из микросостояний системы. Оно будет характеризоваться тем, что из общего числа N молекул N_1 молекул имеют энергию u_1 каждая, N_2 молекул — энергию u_2 и т. д., где u_1, u_2 ... — энергетические уровни данной молекулярной системы (т. е. возможные значения энергии ее молекул), причем вследствие того что рассматриваемое микросостояние отвечает определенному макроскопическому состоянию системы с общей энергией U, сумма энергий всех N молекул должна быть равна U, т. е.

$$\Sigma u_j N_j = U.$$

Сумма всех N_j, конечно, равняется N, т. е.

$$\Sigma N_j = N.$$

Различные микросостояния, характеризующиеся одними и теми же значениями чисел N_1, N_2, ..., т. е. имеющие одинаковое распределение молекул по энергиям и различающиеся лишь составом молекул в группах разных энергий (например, в первом из этих микросостояний молекула № 1, если мы вообразим себе, что все молекулы пронумерованы, имеет энергию u_1, а в другом микросостоянии, аналогичном первому, эта молекула имеет энергию u_k, тогда как молекула № k имеет энергию u_1), физически неразличимы и должны считаться во всех отношениях эквивалентными, т. е. рассматриваться как одно и то же молекулярное состояние. Общее число таких эквивалентных микросостояний может быть найдено следующим образом. Переставим, т. е. поменяем местами, две любые молекулы; тогда получим новое микросостояние,

эквивалентное первому, если переставлены молекулы разных энергий, т. е. из разных энергетических групп. Если же переставлены две молекулы внутри одной и той же группы, то нового микросостояния не получится; перестановка двух молекул внутри одной и той же группы приводит к микросостоянию, вполне тождественному с первоначальным. Из этого следует, что общее число различных эквивалентных микросостояний, которое мы обозначим через W_{th}, будет равно общему числу перестановок молекул внутри каждой из групп, которое равняется произведению $N_1!\,N_2!\,\ldots\,N_j!$:

$$W_{th} = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,\ldots N_j!\ldots}. \tag{3-47}$$

Величину W_{th} по предложению Планка называют термодинамической вероятностью. Численное значение W_{th} больше единицы (и притом во много раз).

Термодинамическая вероятность W_{th} характеризует осуществимость определенного распределения молекул по энергиям, или, что то же самое, вероятность данного молекулярного состояния.

Действительно, вследствие полной хаотичности теплового движения молекул каждое из микросостояний, отвечая одному и тому же значению внутренней энергии системы, встречается одинаково часто и является поэтому равновероятным. Если наблюдать систему, находящуюся в неизменных внешних условиях достаточно долго, то каждое из возможных микросостояний системы встретится одинаковое число раз, причем частота появлений микросостояний с одинаковым распределением молекул по энергиям будет тем большей, чем больше число способов, которыми осуществляется данное распределение, т. е. чем больше термодинамическая вероятность этого молекулярного состояния. Молекулярное состояние системы, которое осуществляется меньшим числом способов, т. е. имеет меньшую термодинамическую вероятность, будет встречаться менее часто и, следовательно, будет менее вероятным по сравнению с состоянием, которое осуществляется бо́льшим числом способов и имеет соответственно бо́льшую термодинамическую вероятность W_{th}. Из этого следует, что состояние, осуществляемое наибольшим числом способов, т. е. имеющее максимальное значение термодинамической вероятности (это значение обозначается в дальнейшем через W^*_{th}), является наиболее часто, практически почти всегда[1], встречающимися и представляет собой то, что мы называем равновесным состоянием системы. Все другие состояния системы, термодинамическая вероятность которых меньше максимальной, являются с этой точки зрения неравновесными состояниями системы. Отношение термодинамической вероятности данного молекулярного состояния системы к общему числу возможных микросостояний системы, т. е. к сумме всех W_{th}, представляет собой вероятность W данного молекулярного состояния системы; ясно, что $W<1$.

Следует отметить, что введение понятия вероятности состояний молекулярной системы и использование законов теории вероятностей для анализа свойств молекулярных систем с необходимостью вытекают из того факта, что начальные состояния молекул при том огромном числе их, в каком они имеются во всех телах, распределены по законам случая и что, следовательно, другого, невероятностного или нестатистического, метода описания поведения молекулярных систем быть не может;

---

[1] Значение максимальной термодинамической вероятности W^*_{th}, как показывает анализ выражения для W_{th}, во много раз превосходит значение W_{th} для всех других молекулярных состояний, так что сумма всех термодинамических вероятностей ΣW_{th} практически не отличается от W^*_{th}.

количественные особенности молекулярного движения переходят здесь в новые качественные закономерности.

Зная вероятность W или термодинамическую вероятность W_{th} каждого из молекулярных состояний системы, легко вычислить среднее значение любой величины, зависящей от состояния системы. Пусть B — некоторая физическая величина, зависящая от координат и импульсов молекул данной системы; среднее значение ее будет равно:

$$\bar{B} = \Sigma B(p, q) W = \frac{\Sigma B(p, q) W_{th}}{\Sigma W_{th}},$$

где суммирование производится по всем возможным молекулярным состояниям системы.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНТРОПИЕЙ И ВЕРОЯТНОСТЬЮ. ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА

Между значением энтропии S системы в данном равновесном состоянии и величиной максимальной термодинамической вероятности W^*_{th}, которая, как было показано выше, характеризует равновесное состояние системы, существует вполне определенное соотношение. Чтобы установить это соотношение, рассмотрим бесконечно малый равновесный изотермический процесс изменения состояния системы. В результате этого процесса произойдет, во-первых, увеличение объема системы от V до $V+dV$, что приведет к изменению внутренней энергии системы на величину произведенной при этом работы $dL=pdV$, взятой с обратным знаком; во-вторых, изменится распределение молекул по энергиям, что вызовет некоторое дополнительное изменение внутренней энергии системы.

Так как энергия каждого микросостояния такая же, как вся внутренняя энергия U системы, то ясно, что изменение внутренней энергии dU при изменении числа микросостояний на dW^*_{th} будет пропорционально относительному изменению числа микросостояний, т. е. дифференциалу dW^*_{th}, деленному на W^*_{th}, и равно $f(dW^*_{th}/W^*_{th})$. Множитель f введен здесь из соображений размерности. Поскольку рассматривается изотермический процесс, значение f будет зависеть от T; при этом оказывается, что f должно быть равно произведению константы Больцмана k на абсолютную температуру, так как только в этом случае размерностью f будет джоуль.

Таким образом, полное изменение внутренней энергии молекулярной системы при изотермическом процессе будет равно:

$$dU = \frac{kT}{W^*_{th}} dW^*_{th} - pdV.$$

Но согласно первому началу термодинамики

$$dU = dQ - pdV.$$

Подставив сюда найденное значение dU, получим:

$$dQ = \frac{kT}{W^*_{th}} dW^*_{th}, \qquad (3\text{-}48)$$

т. е. поглощенное системой тепло есть та часть подведенной извне энергии, которая затрачивается на изменение распределения молекул по энергиям, или, другими словами, связана с перераспределением вероятностей.

Так как

$$dQ = TdS,$$

то

$$dS = \frac{k}{W^*_{th}} dW^*_{th}$$

и, следовательно,

$$S = k \ln W^*_{th} + \text{const}. \qquad (3\text{-}49)$$

В изолированной системе любое из состояний соответствует одному и тому же значению внутренней энергии. Поэтому формула (3-49) для S может быть распространена и на неравновесные состояния изолированной системы, т. е. в любом состоянии

$$S = k \ln W_{th} + \text{const}.$$

Вместо W_{th} в эту формулу можно подставлять значение вероятности W для данного состояния системы, так как в изолированной системе вследствие неизменности U значения W и W_{th} различаются только постоянным множителем. Следовательно,

$$S = k \ln W + \text{const}, \qquad (3\text{-}50)$$

т. е. энтропия замкнутой (изолированной) системы в каком-либо состоянии (безразлично, равновесном или неравновесном) пропорциональна натуральному логарифму вероятности данного состояния. Это соотношение называется формулой Больцмана.

Из уравнения (3-50) вытекает, что энтропия S является аддитивной величиной. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим сложную систему, состоящую из нескольких, например двух, независимых частей. Вероятность W данного состояния сложной системы, при котором первая часть ее находится в состоянии, характеризуемом вероятностью $W^{(1)}$, а вторая часть — вероятностью $W^{(2)}$, будет вследствие независимости отдельных частей системы равна произведению вероятностей состояний обеих частей, так что

$$\ln W = \ln W^{(1)} + \ln W^{(2)}$$

и, следовательно,

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}.$$

Предположим теперь, что замкнутая система находилась вначале в неравновесном состоянии, вероятность которого W_1. По истечении некоторого промежутка времени система перейдет из неравновесного состояния в состояние равновесия, характеризующееся максимальной величиной вероятности W_2. При этом переходе из менее вероятного в более вероятное состояние энтропия системы возрастет на величину ΔS, равную по формуле Больцмана:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

(причем так как $W_2 > W_1$, то $S_2 - S_1 > 0$), и будет иметь в состоянии равновесия максимальное значение. Таким образом, если замкнутая система находится в неравновесном состоянии, то вероятность этого состояния и значение энтропии системы в этом состоянии не будут иметь наибольшего возможного значения. Наиболее вероятным процессом изменения состояния в этом случае является процесс, при котором энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Если система находится в состоянии равновесия, то наиболее вероятными будут процессы, при которых энтропия системы не меняется; значение энтропии при этом является максимальным.

Из сопоставления указанных выводов со вторым началом термоди-

намики видна их эквивалентность. Различие в формулировках состоит в том, что статистическая формулировка второго начала утверждает, что в замкнутой системе процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии, являются наиболее вероятными, тогда как термодинамическая формулировка считает такие процессы единственно возможными. Это различие весьма существенно: статистическая формулировка второго начала термодинамики не только не отрицает, но, напротив, предполагает возможность процессов, в результате которых система переходит из более вероятных состояний в менее вероятные, а энтропия уменьшается, тогда как термодинамическая формулировка полностью исключает возможность подобных процессов.

Из статистического толкования второго начала следует, что увеличение энтропии изолированной системы отражает лишь наиболее вероятные, но не все возможные направления действительных процессов. Как бы ни мала была вероятность какого-либо процесса, приводящего к уменьшению энтропии, все же этот процесс когда-либо, т. е. через достаточно большой промежуток времени, произойдет.

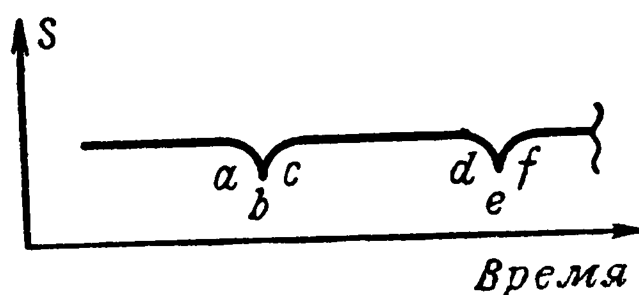


Рис. 3-24.

Изменение состояния изолированной системы за какой-либо определенный и притом достаточно большой промежуток времени, понятно, не может не быть аналогичным (конечно, только в самом общем плане) изменению состояния ее в любой из предшествующих промежутков времени равной величины (если только составляющие систему частицы, рассматриваемые в самом широком понимании как структурные элементы системы, не меняются, т. е. не превращаются беспредельно друг в друга и в новые частицы). Вследствие этого каждое из состояний системы повторяется (в более или менее сходной форме) с частотой тем большей, чем больше вероятность данного состояния. Поэтому изменение энтропии изолированной системы протекает во времени так, как показано на рис. 3-24. Подавляющее время системы находится в равновесном состоянии, отвечающем максимальному значению энтропии системы; отклонившись от этого состояния, система возвращается к нему, причем если наблюдать систему достаточно долго, то случаи увеличения и уменьшения энтропии будут встречаться одинаково часто. При этом время повторяемости какого-либо отклонения системы от равновесного состояния тем больше, чем меньше вероятность данного неравновесного состояния, и быстро возрастает с увеличением размеров системы. Для обычных условий оно настолько велико, что требуются практически недостижимые промежутки времени для того, чтобы наблюдать обращение какого-либо из макроскопических процессов. Вследствие этого процессы, являющиеся необратимыми с точки зрения обычной (т. е. феноменологической) термодинамики, будут представляться практически необратимыми и со статистической точки зрения.

Указанное обстоятельство сближает обе формулировки второго начала термодинамики и практически снимает отмеченное выше различие их.

В статистической трактовке второе начало термодинамики является выражением статистических закономерностей, проявляющихся в физических системах, состоящих из большого числа молекул. Этим второе начало термодинамики принципиально отличается от закона сохранения и превращения энергии, имеющего абсолютный универсальный характер и действительного для всех физических явлений независимо от их масштаба.

Вероятность процессов, приводящих к уменьшению энтропии замкнутой системы, имеющей обычные размеры, ничтожна. Чтобы показать это, определим, например, вероятность того, что все молекулы, содержащиеся в 1 *кмоль* идеального газа, сконцентрируются в одной половине занимаемого газом сосуда объема V без того, чтобы температура газа изменилась. Имея в виду, что энтропия идеального газа (см. § 3-5) равна:

$$S_\mu = C_{V\mu} \ln T + kN \ln V_\mu,$$

найдем, что изменение энтропии в этом случае, т. е. при уменьшении объема вдвое, составит:

$$\Delta S_\mu = -kN \ln 2.$$

По формуле Больцмана вероятность рассматриваемого состояния будет равна:

$$W_2 = W_1 e^{\frac{\Delta S_\mu}{k}},$$

где W_1 — вероятность начального состояния.

Подставив в это выражение $\Delta s_\mu = -kN \ln 2$ и, имея в виду, что для 1 *кмоль* $N \approx 6 \cdot 10^{26}$, получим:

$$W_2 = W_1 e^{-6 \cdot 10^{26} \ln 2},$$

т. е. W_2 по сравнению с W_1 исчезающе мало.

Определим теперь вероятность того, что температура одной половины некоторого количества газа, имевшего вначале температуру T, сама по себе возрастет на 1 *град*, а другая половина примет температуру, на 1 *град* более низкую, чем начальная (с тем чтобы полная энергия газа не изменилась). Изменение энтропии в этом случае составит:

$$\Delta S = \frac{C_V}{2} \ln (T_1 + 1) + \frac{C_V}{2} \ln (T_1 - 1) - C_V \ln T_1 = \frac{C_V}{2} \ln \frac{T_1^2 - 1}{T_1^2} \approx$$

$$\approx -\frac{C_V}{2T_1^2}.$$

Вероятность рассматриваемого состояния при этом будет равна:

$$W_2 = W_1 e^{-\frac{C_V}{2kT_1}}.$$

Если по-прежнему взять 1 *кмоль* газа (для определенности — одноатомного), а t_1 считать равным, например, 0° С, то

$$W_2 = W_1 e^{-6,1 \cdot 10^{21}},$$

т. е. вероятность W_2 исчезающе мала.

Найдем, наконец, вероятность такого процесса, при котором 1 *кдж* тепла переходит самопроизвольно от температуры 0° С к температуре 1° С. Изменение энтропии при этом процессе составит:

$$\Delta S = Q \left(\frac{1}{T_0 + 1} - \frac{1}{T_0} \right),$$

или, так как $Q = 1$ *кдж*; $T_0 = 273°$ К, $\Delta S = -1,34 \cdot 10^{-5}$ *кдж*/°К.

Вероятность рассматриваемого процесса будет равна:

$$W_2 = W_1 e^{-\frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{k}} = W_1 e^{-0,97 \cdot 10^{21}},$$

т. е. W_2 опять-таки ничтожно мало по сравнению с W_1.

Случайные отклонения различных физических величин от их равновесных значений называются **флуктуациями**.

Из рассмотренных примеров видно, что хотя во всякой замкнутой системе процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии, принципиально возможны, их вероятность исчезающе мала, а так как чем меньше вероятность процесса, тем реже он происходит, то необходимы очень большие промежутки времени, для того чтобы такой процесс действительно осуществился. Поэтому, наблюдая поведение системы за ограниченный промежуток времени, мы не обнаружим процессов, приводящих к уменьшению энтропии, и, следовательно, не заметим отклонений от термодинамической формулировки второго начала термодинамики. Этот результат можно выразить еще следующим образом. Во всякой реальной молекулярной системе постоянно происходят флуктуации ее параметров. Однако так как относительная величина флуктуаций обратно пропорциональна корню квадратному из числа молекул, имеющихся в системе, а последнее в реальных физических системах огромно, то как сами флуктуации, так и вызываемые ими отклонения от предписываемого термодинамическими законами хода процессов будут ничтожно малы. Поэтому для всех обычных систем наиболее вероятное направление процесса всегда совпадает с действительным направлением его, т. е. является достоверным.

Статистическое рассмотрение различных процессов, происходящих в замкнутой системе, лишает понятие необратимости того абсолютного значения, которое оно получило в феноменологической термодинамике. Всякий действительный процесс является в принципе и необратимым, и обратимым, поскольку он может сопровождаться как возрастанием энтропии, так и уменьшением или сохранением ее на постоянном уровне, т. е. может быть обращен в любом направлении. Такой обращающийся характер действительных процессов основывается на строгой обратимости элементарных молекулярных, внутримолекулярных и внутриатомных движений. Однако вероятность обращения действительного процесса, т. е. вероятность того, что процесс пойдет не в сторону возрастания энтропии, а в сторону уменьшения ее, крайне мала. Поэтому если процессы, противоречащие принципу необратимости и встречаются в природе, то настолько редко и в таком ничтожном масштабе, что нисколько не лишают силы термодинамическую трактовку второго начала термодинамики и не обесценивают ее значения.

Как мы убедились выше, большие флуктуации параметров системы имеют ничтожную вероятность; малые флуктуации являются более вероятными и наблюдаются во всех физических системах.

Классическим примером образования флуктуаций является так называемое **броуновское движение**, состоящее в непрерывном хаотическом движении малых твердых или жидких частиц, взвешенных в газе или жидкости. Броуновское движение возникает вследствие того, что сумма импульсов от ударов молекул среды (т. е. газа или жидкости) о поверхность малой твердой частицы не равна нулю и с течением времени изменяется по закону случая как по величине, так и по направлению. Под действием ударов молекул частица движется в разных направлениях, в том числе и снизу вверх. Броуновское движение частицы в направлении снизу вверх представляет собой кажущееся противоречие второму началу термодинамики (в его формальной термодинамической трактовке), так как при этом совершается работа против внешних сил (силы тяжести) при наличии лишь одного источника тепла — среды (газа или жидкости, находящихся в термодинамическом равновесии), а энтропия системы соответственно уменьшается.

Естественно, возникает вопрос, нельзя ли использовать флуктуации в физических системах для получения положительной работы, т. е. не

имеется ли противоречия между статистической и термодинамической трактовками второго начала термодинамики в вопросе о возможности вечного двигателя второго рода.

Допустим, что может быть осуществлен механизм, например поршень, который приводится в одностороннее движение флуктуациями плотности среды, находящейся в цилиндре под поршнем. При помощи такого рабочего механизма можно было бы извлекать из среды, находящейся в термодинамическом равновесии (т. е. имеющей повсюду одинаковую температуру), положительную работу. Легко убедиться, что в действительности осуществление подобного механизма невозможно. В самом деле, сам рабочий механизм, так же как и среда, подвержен в силу своей молекулярной структуры флуктуациям. Флуктуации среды и механизма независимы и будут происходить в различные моменты времени в разных направлениях, так что если под действием флуктуаций среды поршень сместился вверх, то через некоторое время из-за собственных флуктуаций он сместится вниз, в результате чего среднее по времени смещение поршня окажется равным нулю. Поэтому будет равна нулю и работа, произведенная поршнем. Следовательно, использовать флуктуации для создания вечного двигателя второго рода невозможно и утверждение второго начала термодинамики о неосуществимости вечного двигателя второго рода сохраняет свою силу и при статическом рассмотрении физических систем.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ АБСОЛЮТНЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

Статистическое рассмотрение приводит к достаточно наглядному представлению о состояниях с отрицательными абсолютными температурами, примером которых являются системы ядерных спинов некоторых парамагнетиков во внешнем магнитном поле.

Действительно, если ввести функцию состояния F, называемую свободной энергией, то выражение для вероятности какого-либо состояния системы, характеризующегося энергией E, может быть представлено в виде:

$$W(U) = e^{U/kT},$$

т. е. W пропорционально $e^{U/kT}$.

Для обычных систем внутренняя энергия U может иметь всевозможные значения от некоторого минимального значения $E_{\text{мин}}$ до бесконечно большого. Поэтому температура T для таких систем обязательно должна иметь положительное значение, так как в противном случае, т. е. при $T<0$, W оказалось бы при больших значениях сколь угодно большой величиной.

Иные условия имеют место для систем, в которых возможные значения внутренней энергии ограничены между некоторыми минимальными и максимальными значениями, т. е. $U_{\text{мин}}<U<U_{\text{макс}}$. В этом случае W ни при каких значениях U не обращается в бесконечность, и поэтому возможны как положительные, так и отрицательные значения абсолютной температуры. Таким образом, равновесные состояния с отрицательной абсолютной температурой могут наблюдаться только в таких системах, в которых внутренняя энергия не может принимать значений, бо́льших некоторой конечной величины. Упомянутое выше состояние ядерных спинов некоторых парамагнитных тел во внешнем магнитном поле, когда спины в основном ориентированы против магнитного поля, представляет собой квазиравновесное состояние с отрицательной абсолютной температурой, а с ориентацией по полю — равновесное состояние с положительной абсолютной температурой.

Из приведенных выше соображений далее видно, что состояния с $T=+\infty$ и $T=-\infty$ тождественны, так как они приводят к одному и тому же значению W. Наоборот, состояния с $T=0$ и $T=-0$ приводят к различным значениям W (0 и ∞) и, следовательно, существенно различаются, в частности между ними не может иметь места непрерывный переход.

КРИТИКА РЕАКЦИОННОЙ ТЕОРИИ «ТЕПЛОВОЙ СМЕРТИ» ВСЕЛЕННОЙ

Статистическое толкование второго начала термодинамики с особой наглядностью показывает несостоятельность «теории» тепловой смерти Вселенной, выдвинутой Клаузиусом и подхваченной впоследствии в це-

лях борьбы против материализма различными представителями идеализма.

Клаузиус, рассматривая Вселенную как замкнутую систему, испытывающую непрерывный ряд превращений, пришел на основании закона возрастания энтропии замкнутой системы к выводу, что по истечении достаточно большого промежутка времени энергия Вселенной утратит полностью свою способность к превращениям, все имеющиеся во Вселенной разности температур выравняются, всякое макроскопическое движение прекратится и Вселенная перейдет в состояние покоя или тепловой смерти. Эта реакционная теория, с неизбежностью приводящая к божественному происхождению или первоначалу Вселенной, подверглась уничтожающей принципиальной критике со стороны Энгельса, который показал, что теория тепловой смерти Вселенной противоречит основному абсолютному закону природы о сохранении и превращении энергии и неуничтожаемости движения.

Теория тепловой смерти ложна в самих своих основаниях, так как она произвольно распространяет второе начало термодинамики, установленное на основе физических фактов для систем земных размеров, на бесконечную Вселенную.

Вселенная, не имея границ ни в пространстве, ни во времени, обладает бесконечным множеством различных возможных состояний, причем в силу бесконечного разнообразия самой материи существует бесконечное число различных структур и частиц, взаимно превращающихся друг в друга. Развитие Вселенной происходит без стремления к какому-либо равновесному состоянию, поскольку невозможно исчерпать все возможные структурные формы, в которых может существовать Вселенная. Это означает, что для Вселенной в целом энтропия не имеет максимума, так что ни одно из состояний ее не является наиболее вероятным и, следовательно, не может быть какого-либо конечного состояния Вселенной, как это утверждает теория тепловой смерти Вселенной. Более того, так как каждый класс структур и частиц имеет свою энтропию, а общий запас энтропии во Вселенной бесконечен, вообще лишено смысла говорить о изменении энтропии всей Вселенной.

Теория тепловой смерти Вселенной противоречит и статистической трактовке второго начала термодинамики. Если бы даже обычная термодинамика и статистика и были применимы к таким огромным системам, какой является Вселенная, то и тогда на их основании нельзя сделать вывод о неизбежности тепловой смерти Вселенной. Действительно, в такой системе должны были бы происходить флуктуации, размеры которых, определяемые масштабом Вселенной, могли бы быть весьма значительными, по крайней мере по сравнению с земными размерами их. Больцман, впервые рассмотревший этот вопрос, высказал предположение, что наблюдаемое неравновесное состояние доступной нам части Вселенной является результатом произошедшей здесь флуктуации гигантского размера, причем в остальных частях Вселенной имеет место тепловое равновесие. После того как эта флуктуация рассеется, процессы во Вселенной примут обратимый характер, такой же, какой они имели до возникновения флуктуации. Из этого также следует, что утверждение об одностороннем характере происходящих во Вселенной процессов и неизбежности тепловой смерти Вселенной должно быть отброшено.

Несмотря на в общем прогрессивный характер идей Больцмана, необходимо все же указать на недостаточность и известную метафизичность его флуктуационной гипотезы. Недостаток этой гипотезы заключается в том, что подобная гигантская флуктуация слишком маловероятна, для того чтобы она осуществилась. Метафизичность же ее видна из следующего. Согласно этой гипотезе все развитие Вселенной сводится к случайным отклонениям (флуктуациям) от состояния термоди-

намического равновесия, в котором пребывает Вселенная. На самом деле это, конечно, не так. Развитие Вселенной есть непрерывный сложный процесс движения по восходящей линии, сопровождающийся качественными превращениями, примером которых является образование новых звездных систем. Поэтому не может быть предполагаемого Больцманом неизменного исходного равновесного состояния Вселенной; для нее само понятие термодинамического равновесия лишено смысла. Вселенная в целом всегда неравновесна; она развивается необратимо без стремления перейти в состояние равновесия. Это относится ко всей Вселенной в целом; в отдельных частях ее развитие может происходить как необратимо, так и обратимо.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

4-1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ U, I, F, Φ, $Э$

Внутренняя энергия тела U, его энтальпия I и энтропия S являются функциями состояния; поэтому и любая комбинация U, I, S и термических параметров p, V, T будет представлять собой функцию состояния тела. Из всех этих комбинаций особое значение имеют те, посредством которых наиболее просто выражается работа, призводимая телом при изменении его состояния.

Согласно первому началу термодинамики

$$L = Q + U_1 - U_2;$$
$$L' = Q + I_1 - I_2.$$

Напомним, что L есть работа изменения объема, а L' — полезная внешняя работа, которая может быть произведена телом над внешним объектом работы в результате данного процесса.

Найдем выражение для максимальной работы, совершаемой телом при переходе из начального состояния *1* в конечное сотояние *2* в условиях, когда один из термодинамических параметров сохраняет неизменное значение. Начальное и конечное состояния, естественно, предполагаются равновесными, а максимальная работа, как мы уже знаем из § 3-5, производится при обратимом процессе. При этом производимая телом максимальная полезная внешняя работа по абсолютной величине равняется минимальной работе, которую должен затратить внешний источник работы для того, чтобы вернуть тело в тех же самых условиях из конечного состояния *2* в исходное состояние *1*.

Рассмотрим вначале изоэнтропический процесс, характеризующийся условием $S = \mathrm{const}$. Так как при обратимом изменении состояния тела

$$Q = \int_1^2 T\, dS,$$

то в рассматриваемом случае Q равно нулю и поэтому

$$\left.\begin{aligned} L_{S,\text{макс}} &= U_1 - U_2; \\ L'_{S,\text{макс}} &= I_1 - I_2. \end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}1)$$

Таким образом, п р и и з о э н т р о п и ч е с к о м п р о ц е с с е м а к с и м а л ь н а я р а б о т а и з м е н е н и я о б ъ е м а р а в н а у б ы л и

внутренней энергии тела, а максимальная полезная внешняя работа равна убыли энтальпии тела.

Определим теперь максимальную работу при изотермическом процессе, т. е. при $T = \text{const}$. Задача, как уже отмечалось выше, состоит в том, чтобы найти максимальную работу, которая может быть совершена в результате перехода тела из начального состояния в конечное, каждое из которых, вследствие того что рассматривается обратимый процесс, является равновесным и характеризуется одним и тем же значением температуры, причем для осуществления перехода тела из начального в конечное состояние может быть использован источник тепла той же температуры, что и температура тела в начальном состоянии.

Составим из U, S, T следующее выражение:

$$F = U - TS. \tag{4-2}$$

Функцию состояния F называют свободной энергией. Нетрудно убедиться, что убыль этой функции, т. е. разность $F_1 - F_2$, численно равняется максимальной работе изменения объема, совершаемой телом при обратимом изотермическом переходе из начального состояния *1* в конечном состоянии *2*. Действительно, согласно первому началу термодинамики

$$L = Q - (U_2 - U_1).$$

Но вследствие обратимости процесса и постоянства температуры тела

$$Q = \int_1^2 T\,dS = T_1 (S_2 - S_1).$$

Таким образом,

$$L_{T\text{макс}} = (U - TS)_1 - (U - TS)_2,$$

или

$$L_{T\text{макс}} = F_1 - F_2. \tag{4-3}$$

Следовательно, максимальная работа изменения объема, совершаемая телом при обратимом изотермическом процессе, равняется убыли свободной энергии.

Определим теперь максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть произведена телом над внешним объектом работы при обратимом изотермическом процессе.

Так как согласно первому началу термодинамики

$$L' = Q - (I_2 - I_1),$$

а при обратимом изотермическом процессе

$$Q = \int_1^2 T\,dS = T_1 (S_2 - S_1),$$

то

$$L'_{T\text{макс}} = (I - TS)_1 - (I - TS)_2.$$

Величину $I - TS$, представляющую собой функцию состояния, называют изобарным потенциалом и обозначают через Φ:

$$\Phi = I - TS. \tag{4-4}$$

Как мы только что убедились

$$L'_{T\text{макс}} = \Phi_1 - \Phi_2, \tag{4-5}$$

т. е. максимальная полезная внешняя работа при изотермическом процессе равняется убыли изобарного потенциала.

Найдем, наконец, максимальную полезную внешнюю работу, производимую телом над внешним объектом работы при переходе тела из начального состояния *1* (которое предполагается равновесным) в состояние *2* равновесия с внешней средой, имеющей постоянные температуру и давление T' и p'. Как было показано в § 3-6, обратимый переход из *1* в *2* в этом случае состоит из обратимого изоэнтропического процесса и затем обратимого изотермического процесса при температуре внешней среды. Полезная внешняя работа, производимая при этом переходе, равняется на основании первого начала термодинамики:

$$L'_{0\,\text{макс}}=I_1-I_2-T'(S_1-S_2).$$

Из выражения для $L'_{0\,\text{макс}}$ видно, что L' представляет собой убыль функции

$$Э=I-T'S, \tag{4-6}$$

которую было предложено в последнее время назвать эксергией. Следовательно,

$$L'_{0\,\text{макс}}=Э_1-Э_2. \tag{4-7}$$

Таким образом, максимальная полезная внешняя работа, производимая телом при переходе из заданного состояния в состояние равновесия с окружающей внешней средой, равняется убыли эксергии.

Убыль эксергии определяет также максимальную полезную внешнюю работу изоэнтропического процесса. Действительно, при изоэнтропическом процессе $S_1=S_2$ и поэтому разность $Э_1-Э_2$ равняется, как это видно из (4-7), I_1-I_2; последняя же согласно (4-2) представляет собой L'_S. Таким образом,

$$L'_{S\,\text{макс}}=Э_1-Э_2. \tag{4-8}$$

Из уравнения (4-8) следует, что эксергию не следует считать частным видом изобарного потенциала, как это могло бы показаться из выражения для $Э$.

По аналогии с механикой, где работа в поле консервативных сил численно равняется разности потенциалов в начальной и конечной точках, функции $U(V, S)$, $I(p, S)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$, $Э(p, T)$, разность значений которых в двух состояниях представляет собой согласно (4-1)—(4-8) полезную внешнюю работу, которая может быть произведена системой при обратимом переходе в соответствующих условиях из одного состояния в другое, получили название термодинамических потенциалов. Каждый из термодинамических потенциалов является однозначной функцией состояния системы.

Произведение TS называют иногда «связанной энергией». Это название станет понятным, если вспомнить, что при обратимом изотермическом процессе вся работа совершается за счет убыли свободной энергии F, а величина TS, составляющая вместе с F внутреннюю энергию тела, в работу не преобразуется.

В случае необратимого процесса в уравнениях (4-1)—(4-8) знак равенства должен быть заменен знаком «меньше», а $L'_{\text{макс}}$ на L', поскольку работа, произведенная при необратимом процессе, всегда меньше работы при обратимом процессе между теми же начальным и конечным состояниями. Следовательно,

$$L_S\leqslant U_1-U_2; \tag{4-9}$$

$$L'_S\leqslant I_1-I_2; \tag{4-10}$$

$$L'_S\leqslant Э_1-Э_2; \tag{4-11}$$

$$L_T\leqslant F_1-F_2;\; L'_T\leqslant \Phi_1-\Phi_2; \tag{4-12}$$

$$L'_0\leqslant Э_1-Э_2. \tag{4-13}$$

При этом, однако, возникает вопрос: что следует понимать под U, I, F, Φ, $Э$ в общем случае необратимого процесса, когда состояние самого тела не является равновесным и, кроме того, отсутствует равновесие между телом и окружающей средой? Очевидно, что объем тела V сохраняет свое значение как параметр состояния и в случае неравновесных состояний; то же самое относится к внутренней энергии тела U и его энтропии S. Другие параметры, в частности давление p и температура T, при неравновесном состоянии могут не иметь определенного значения (вспомним, что при отсутствии равновесия температура и давление в разных частях тела могут быть различными), и поэтому в выражения для I, F, Φ, $Э$ надо вводить в общем случае давление и температуру окружающей среды p' и T'. Это ясно также и из того, что элементарная работа, производимая телом при неравновесном процессе, равняется $p'dV$ (а не pdV).

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ СИСТЕМЫ

Основываясь на неравенствах (4-9)—(4-12), нетрудно показать, что для любой системы, которая не производит полезной внешней работы над внешним объектом, справедливы следующие утверждения:

Теорема *а*. В системе с постоянными объемом и энтропией внутренняя энергия не может возрастать, т. е.

$$(U_2 - U_1)_{V,S} \leqslant 0.$$

Действительно, поскольку объем системы не изменяется, работа изменения объема $L = \int p\,dV$ равна нулю и, следовательно, условие $L \leqslant U_1 - U_2$ приводит к неравенству $U_1 \geqslant U_2$, которому должен удовлетворять любой процесс изменения состояния рассматриваемой системы. Заметим, что требованиям $V = \text{const}$; $S = \text{const}$ в случае однородной системы будут отвечать только неравновесные процессы; равновесные процессы в этом случае невозможны, поскольку состояние равновесия однородной системы вполне определяется заданием двух независимых параметров и поэтому требования $V = \text{const}$; $S = \text{const}$ означали бы нахождение однородной системы в равновесии, т. е. отсутствие процесса. В случае неоднородной системы требованиям $V = \text{const}$; $S = \text{const}$ отвечают как неравновесные, так и равновесные процессы[1].

Теорема *б*. В системе с постоянными давлением и энтропией энтальпия не может возрастать, т. е.

$$(I_2 - I_1)_{p,S} \leqslant 0.$$

Доказательство ясно: поскольку $p = \text{const}$, $L' = -\int V\,dp = 0$ и согласно (4-10) $I_1 \geqslant I_2$.

Теорема *в*. В системе с постоянными объемом и температурой свободная энергия не может возрастать, т. е.

$$(F_2 - F_1)_{T,V} \leqslant 0.$$

Доказательство вытекает из условия равенства нулю $L = \int p\,dV$ вследствие постоянства объема V и неравенства (4-11).

Теорема *г*. В системе с постоянными давлением и температурой изобарный потенциал не может возрастать, т. е.

$$(\Phi_2 - \Phi_1)_{p,T} \leqslant 0.$$

---

[1] Сказанное относится не только к процессу с постоянными V и S, но и к любому другому процессу, при котором два из параметров имеют постоянные значения.

Результат вполне очевиден, так как при $p=\text{const}$ полезная внешняя работа L', выражаемая интегралом $-\int V\,dp$, равняется нулю и, следовательно, на основании (4-12) $\Phi_1-\Phi_2\geqslant 0$.

Из теорем *а*, *б*, *в* и *г* могут быть получены важные следствия, касающиеся условий равновесия термодинамических систем. В частности, из теоремы *а* вытекает, что если система не совершает работы и имеет постоянное значение энтропии, то состоянием равновесия системы является состояние с минимальной внутренней энергией. Действительно, так как $U_2\leqslant U_1$, то состояние с минимумом U служит состоянием равновесия, поскольку никакие отклонения от этого состояния невозможны (так как они приводили бы к возрастанию U, что из-за неравенства $U_2\leqslant U_1$ не может иметь места). Рассмотрим некоторые дальнейшие выводы из этого результата. Пусть система состоит из двух частей, имеющих соответственно значения объема, внутренней энергии и энтропии $V_1^{(1)}$, $V^{(2)}$; $U_1^{(1)}$, $U^{(2)}$; $S_1^{(1)}$, $S^{(2)}$. Постоянство энтропии всей системы $S=S^{(1)}+S^{(2)}$ осуществляется за счет теплового взаимодействия системы с окружающей средой. В состоянии равновесия $dU=0$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_S \Delta V^{(1)}+\left(\frac{\partial U^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right)_S \Delta V^{(2)}+\left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial S^{(1)}}\right)_V \Delta S^{(1)}+\left(\frac{\partial U^{(2)}}{\partial S^{(2)}}\right)_V \Delta S^{(2)}=0,$$

или, так как $(\partial U/\partial V)_S=-p$, $(\partial U/\partial S)_V=T$, а $\Delta V^{(2)}$ и $\Delta S^{(2)}$ согласно условиям $V^{(1)}+V^{(2)}=\text{const}$; $S^{(1)}+S^{(2)}=\text{const}$ равняется соответственно $-\Delta V^{(1)}$ и $-\Delta S^{(1)}$,

$$-(p^{(1)}-p^{(2)})\,\Delta V^{(1)}+(T^{(1)}-T^{(2)})\,\Delta S^{(1)}=0.$$

Поскольку $\Delta V^{(1)}$ и $\Delta S^{(1)}$ независимы и не равны в общем случае нулю, нулю должны равняться множители перед $\Delta V^{(1)}$ и $\Delta S^{(1)}$, т. е. $T^{(1)}=T^{(2)}$; $p^{(1)}=p^{(2)}$. Таким образом, в состоянии равновесия давление и температура во всех частях системы должны быть одинаковыми. Этот результат не является для нас новым; в гл. 2 неоднократно отмечалось, что при равновесии давление и температура во всех частях системы имеют одинаковые значения. Новым является лишь способ, которым он получен. Как видно из предыдущего, равенство давлений и температур во всех частях системы является следствием общих условий равновесия.

Из теорем *в* и *г* следует далее, что в системе, находящейся при постоянных T и V или p и T, состоянием равновесия является в первом случае состояние с минимумом свободной энергии, а во втором с минимумом изобарного потенциала. Эти условия равновесия будут подробно проанализированы в следующем параграфе.

В предшествующих рассуждениях предполагалось, что рассматриваемая термодинамическая система не производит полезной внешней работы, не связанной с изменением объема системы, т. е. принималось, что $L'_V=0$. Если $L'_V\neq 0$, то полезная внешняя работа, совершаемая системой над внешним объектом работы в процессе, когда два из четырех параметров V, S, p, T сохраняют неизменное значение, равняется:

$$\left.\begin{aligned} L'_{V,S}&\leqslant U_1-U_2;\\ L'_{p,S}&\leqslant I_1-I_2;\\ L'_{V,T}&\leqslant F_1-F_2;\\ L'_{p,T}&\leqslant \Phi_1-\Phi_2.\end{aligned}\right\}\qquad(4\text{-}14)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак «меньше» — к необратимым.

Уравнения (4-14) являются обобщением уравнений (4-9)—(4-12) на случай $L'_V=0$.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Из выражений для дифференциалов функций U, I, F и Φ (при $L'_V=0$)

$$dU=T\,dS-p\,dV;$$
$$dI=T\,dS+V\,dp;$$
$$dF=-p\,dV-S\,dT;$$
$$d\Phi=V\,dp-S\,dT$$

вытекают следующие равенства:

$$\left.\begin{aligned}
&T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V;\ p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S;\\
&T=\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p;\ V=\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S;\\
&p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T;\ S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V;\\
&V=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T;\ S=-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p.
\end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}15)$$

Путем перекрестного дифференцирования параметров, стоящих рядом в горизонтальных строках (4-15) $\left[\text{например, } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} \text{ и } \left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S}\right]$, получаем отсюда так называемые **соотношения** Максвелла:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S;\\
&\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S;\\
&\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T;\\
&\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.
\end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}16)$$

Заменив в выражениях для F и Φ энтропию S согласно (4-15) через $-(\partial F/\partial T)_V$ и $-(\partial \Phi/\partial T)_p$, получим также:

$$\left.\begin{aligned}
&F=U+T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V;\\
&\Phi=I+T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p.
\end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}17)$$

Уравнения (4-17) называются **уравнениями Гиббса—Гельмгольца**. С помощью этих уравнений по известным выражениям для F и Φ можно найти внутреннюю энергию и энтальпию тела.

Термодинамические потенциалы $U(V, S)$, $I(p, S)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$ и энтропия $S(V, U)$ называются также **характеристическими функциями**.

Из уравнений (4-15) видно, что производные характеристических функций представляют собой физические свойства вещества.

Зная одну из характеристических функций, т. е. аналитическое выражение этой функции через соответствующие независимые переменные, всегда можно определить в явной форме все другие термодинамические величины, характеризующие рассматриваемую систему, в том числе термодинамические потенциалы, а также выражения для теплоемкостей C_p и C_V и уравнение состояния. Для этого достаточно, как это видно из уравнения (3-25), (3-26) и (4-15), продифференцировать характеристическую функцию по соответствующим переменным; в частности, третье и четвертое из уравнений левого столбца (4-15), определяющие p как функцию T и V или V как функцию p и T, представляют собой уравнение состояния однородного тела.

Проиллюстрируем сказанное на следующем примере. Допустим, что нам задано аналитическое выражение свободной энергии F в виде функции T и V. Продифференцировав F по V при $T=\text{const}$ и по T при $V=\text{const}$, найдем на основании (4-15) выражения для давления p и энтропии S.

Разность $F-T(\partial F/\partial T)_V$ даст нам значение внутренней энергии U, а разность $F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V-V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ — значение энтальпии I. Значение теплоемкости C_V определяется согласно (3-25) путем двукратного дифференцирования F по T при $V=\text{const}$ и равняется $-T(\partial^2F/\partial T^2)_V$.

В табл. 4-1 в систематизированном виде приведены основные свойства термодинамических потенциалов.

Таблица 4-1

Термодинамические потенциалы

Независимые переменные	Термодинамический потенциал	Выражение для работы через термодинамический потенциал	Первые производные термодинамического потенциала	Основные термодинамические соотношения
V, S	Внутренняя энергия U	$L_{S\,\text{макс}}=U_1-U_2$ $L'_{V,S\,\text{макс}}=U_1-U_2$ $L_{\text{ад}}=U_1-U_2$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p$; $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$	$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
p, S	Энтальпия I	$L'_{S\,\text{макс}}=I_1-I_2$ $L'_{p,S\,\text{макс}}=I_1-I_2$ $L'_{\text{ад}}=I_1-I_2$	$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S=V$; $\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p=T$ $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p=C_p$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$
T, V	Свободная энергия $F=U-TS$	$L_{T\,\text{макс}}=F_1-F_2$ $L'_{T,V\,\text{макс}}=F_1-F_2$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
p, T	Изобарный потенциал $\Phi=I-TS$	$L'_{T\,\text{макс}}=\Phi_1-\Phi_2$ $L'_{p,T\,\text{макс}}=\Phi_1-\Phi_2$	$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T=V$; $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p=-S$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Термодинамические потенциалы $U(V, S)$, $I(p, S)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$ являются аддитивными величинами. Поэтому в случае однородной системы они должны быть равны:

$$U = Gu(v, s); \; I = Gi(p, s);$$
$$F = Gf(T, u); \; \Phi = G\varphi(p, T).$$

Удельный термодинамический потенциал $\varphi(p, T)$, представляющий собой отнесенный к единице массы изобарный потенциал однородной системы, называется химическим потенциалом. Он равен:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= i - Ts; \\ \varphi &= u + pv - Ts. \end{aligned}\right\} \tag{4-18}$$

Дифференциал химического потенциала $d\varphi$ с помощью термодинамического тождества приводится к виду:

$$d\varphi = -s\,dT + v\,dp. \tag{4-19}$$

Во всех предыдущих рассуждениях масса тела предполагалась неизменной и выражалась некоторым постоянным числом G.

Будем рассматривать теперь массу тела G как переменный параметр, который может принимать в некоторых процессах различные значения (так же как и другие параметры, характеризующие тело). С изменением количества вещества, т. е. массы тела, мы встречаемся в случае химических реакций, когда за счет одних веществ образуются другие, или при изменении агрегатного состояния, в результате которого вещество из одной фазы переходит в другую.

При переменном количестве вещества в выражения для дифференциалов всех термодинамических потенциалов войдет дополнительный член, содержащий дифференциал массы тела dG.

Действительно, продифференцировав, например, уравнение $U = Gu$, получим:

$$dU = G\,du + u\,dG = G(T\,ds - p\,dv) + u\,dG.$$

Так как

$$G\,ds = d(Gs) - s\,dG = dS - s\,dG;$$
$$G\,dv = dV - v\,dG,$$

то получим:

$$dU = T\,dS - p\,dV + (u + pv - Ts)\,dG,$$

или в соответствии с уравнением (4-18)

$$dU = T\,dS - p\,dV + \varphi\,dG. \tag{4-20}$$

Аналогично

$$dI = T\,dS + V\,dp + \varphi\,dG; \tag{4-21}$$
$$dF = -S\,dT - p\,dV + \varphi\,dG; \tag{4-22}$$
$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp + \varphi\,dG. \tag{4-23}$$

Из уравнений (4-20) — (4-23) следует, что

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S}; \; \varphi = \left(\frac{\partial I}{\partial G}\right)_{p,S}; \\ \varphi &= \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{T,V}; \; \varphi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,T}, \end{aligned}\right\} \tag{4-24}$$

т. е. химический потенциал φ представляет собой частную производную от любого термодинамического потенциала системы по массе тела G при постоянных значениях соответствующих независимых переменных

(при этом химический потенциал будет выражен через различные переменные).

Так как дифференциал любого из термодинамических потенциалов, взятый с обратным знаком, представляет собой максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть в определенных условиях совершена системой при бесконечно малом процессе, то химический потенциал численно равен максимальной полезной работе, отдаваемой в этих условиях системой вовне при обратимом уменьшении массы системы на единицу. Применительно к химическим реакциям химический потенциал представляет собой максимальную полезную работу, которая может быть совершена реагирующим телом над внешним объектом при уменьшении массы тела на единицу, что вполне объясняет данное ему название.

4-2. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Каждая термодинамическая система может находиться как в равновесном, так и в неравновесном состоянии. Среди термодинамически равновесных состояний различают (как и в механике) состояния устойчивого и неустойчивого равновесия.

Устойчивое равновесие термодинамической системы характеризуется тем, что по устранении причины, вызвавшей отклонение системы от состояния равновесия, система сама по себе возвращается в первоначальное равновесное состояние. При этом за время, в течение которого устанавливается термодинамическое равновесие (это время называется временем релаксации), в системе происходят различные неравновесные, а следовательно, и необратимые процессы, заключающиеся в затухании механических движений, выравнивании плотностей, температур и т. д. Чтобы вывести систему из состояния устойчивого равновесия, необходимо совершить над системой (т. е. затратить) некоторую работу.

Неустойчивое равновесие отличается от устойчивого тем, что система, будучи выведена из состояния равновесия, к исходному состоянию не возвращается, а переходит в новое устойчивое состояние равновесия.

Рассмотрение условий равновесия различных термодинамических систем мы начнем со случая изолированной системы. В такой системе внутренняя энергия U и общий объем ее V имеют неизменное значение. Будучи выведена из состояния устойчивого равновесия, система через некоторое время возвращается в это состояние, причем вследствие необратимости релаксационных процессов энтропия системы по мере приближения к состоянию равновесия будет возрастать до тех пор, пока не достигнет максимума. Из этого вытекает следующее условие термодинамического равновесия изолированной системы: в состоянии устойчивого равновесия энтропия изолированной системы имеет максимальное значение, т. е.

$$dS=0;\ d^2S<0. \tag{4-25}$$

Действительно, если изолированная система находится в состоянии с максимумом энтропии, то никакие отклонения системы от этого состояния сами по себе возникнуть не могут, так как при этом энтропия системы должна была бы принимать значения, меньшие максимального, т. е. убывать, что в силу неравенства $\Delta S \geqslant 0$, выражающего второе начало термодинамики, невозможно; следовательно, состояние с максимумом S действительно является состоянием равновесия.

Чтобы установить условия устойчивого равновесия системы, имеющей заданные неизменные значения температуры T и объема V, вспомним, что согласно § 4-1 в такой системе, если она не совершает полез-

ной внешней работы, свободная энергия убывает (при необратимых процессах) или остается неизменной (при обратимых процессах), но никогда не возрастает. Поэтому условием устойчивого равновесия системы, имеющей постоянные значения температуры и объема, является минимум свободной энергии системы:

$$dF=0;\ d^2F>0. \qquad (4\text{-}26)$$

В случае системы, находящейся под постоянным внешним давлением p, имеющей постоянное значение температуры T и не производящей полезной внешней работы, условия устойчивого равновесия могут быть установлены аналогичным образом на основании выводов § 4-1. Как там было показано, изобарный потенциал такой системы при любом необратимом процессе убывает, а при обратимом процессе сохраняет постоянное значение. Следовательно, условием равновесия системы, находящейся при постоянных давлении и температуре, является минимум изобарного потенциала Φ системы:

$$d\Phi=0; \qquad d^2\Phi>0. \qquad (4\text{-}27)$$

Условия устойчивого равновесия (4-25)—(4-27) имеют самое общее значение и применимы к любым термодинамическим системам.

Состояние системы, находящейся в устойчивом равновесии, называется стабильным. Стабильное состояние системы соответствует абсолютному максимуму или минимуму соответствующей характеристической функции: S, F, Φ.

Состояние неустойчивого равновесия системы называется лабильным. Лабильные состояния не встречаются на практике, так как из-за действия различных возмущающих факторов система не может пробыть в этом состоянии сколько-нибудь значительное время и переходит в стабильное состояние.

Состояния равновесия, устойчивые по отношению к близлежащим состояниям и неустойчивые по отношению к некоторому более удаленному состоянию, называются метастабильными (полуустойчивыми). Метастабильные состояния возникают в тех случаях, когда характеристические функции системы имеют несколько точек экстремума. Наличие метастабильных состояний означает, что термодинамическая поверхность тела состоит из двух вообще не связанных листов, первый из которых описывается уравнением состояния и содержит все стабильные состояния, а второй — только метастабильные состояния. Обратимого перехода с одного листа на другой не существует. Однако для каждого из этих листов справедливо третье начало термодинамики, так что в каком бы состоянии — стабильном или метастабильном — ни находилось тело, при $T \longrightarrow 0$ его энтропия имеет одно и то же значение $S=0$. Метастабильное состояние соответствует относительному экстремуму (не наибольшему максимуму и не наименьшему минимуму) характеристической функции. Система, находящаяся в метастабильном состоянии, по истечении некоторого времени и при наличии необходимых условий переходит в стабильное состояние.

4-3. РАВНОВЕСИЕ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим однородное тело, находящееся во внешней среде, давление p' и температура T' которой постоянны.

Пусть начальное состояние тела не является равновесным; для определенности предположим, что тело находится в процессе установления равновесия. Согласно (4-13) в случае, когда тело не производит полезной внешней работы,

$$\Delta U - T'\Delta S + p'\Delta V > 0.$$

Предположим, что отклонение состояния тела от равновесного невелико. Будем считать для определенности, что ΔU, ΔS и ΔV характеризуют степень отклонения тела от состояния равновесия, т. е. представляют собой разность значений U, S и V в данном состоянии и состоянии равновесия. Удобство переменных U, S, V как раз и заключается в том, что в неравновесном состоянии U, S и V имеют вполне определенные значения (в отличие от давления, плотности и температуры), так же как и в равновесном состоянии, почему с их помощью можно характеризовать и неравновесные состояния.

При малом отклонении от состояния равновесия изменение внутренней энергии U, которую можно считать функцией объема V и энтропии S, будет равно:

$$\Delta U=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V \Delta S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V+$$
$$+\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2+2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\Delta V+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2\right].$$

Значения частных производных в правой части этого выражения относятся к состоянию равновесия. Но в состоянии равновесия согласно (4-15)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T;\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p.$$

Так как тело при этом находится в равновесии с окружающей средой: $T=T'$; $p=p'$, то, подставив значения $(\partial U/\partial S)_V$ и $(\partial U/\partial V)_S$ в выражение для ΔU, а затем в первоначальное неравенство, получим:

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2+2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\Delta V+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2\right]>0. \qquad (4\text{-}28)$$

Это условие выполняется при любых ΔS и ΔV, если только

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V>0; \qquad (4\text{-}29)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2>0. \qquad (4\text{-}30)$$

Из неравенства (4-29), которое, учитывая, что $(\partial U/\partial S)_V$ согласно (4-15) равняется T, преобразуется к виду $(\partial T/\partial S)_V=\frac{T}{C_V}>0$, вытекает, что $C_V>0$.

Левая часть неравенства (4-30) на основании соотношений (4-15) и (4-16), может быть представлена в форме:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S+\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right],$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой, как нетрудно понять, производную $(\partial P/\partial V)_T$. Поэтому вся левая часть оказывается равной:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Следовательно,

$$-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T>0,$$

или, так как $C_V>0$,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0.$$

Таким образом, для однородного тела в состоянии устойчивого равновесия должны выполняться следующие неравенства:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0;\ C_V > 0. \qquad (4\text{-}31)$$

Из первого неравенства (4-31), называемого условием механической устойчивости, следует, что увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления. Это условие вполне очевидно, так как в противном случае, т. е. при $(\partial p/\partial V)_T > 0$, состояние тела было бы абсолютно неустойчивым, поскольку малейшее уменьшение объема, например при случайном увеличении внешнего давления, приводило бы не к возрастанию давления тела и тем самым к противодействию внешнему воздействию, как это должно иметь место в состоянии устойчивого равновесия, а к уменьшению собственного давления тела, в результате чего превосходящим давлением окружающей среды тело было бы сжато до предельного объема.

Второе неравенство (4-31), называемое условием термической устойчивости и требующее, чтобы в состоянии устойчивого равновесия теплоемкость тела C_V была положительной величиной, также вполне понятно.

Допустим, что $C_V < 0$. Тогда поглощение телом при $V = \text{const}$ некоторого количества тепла (например вследствие флуктуации температуры в окружающей тело среде) вызвало бы уменьшение температуры тела по сравнению с окружающей средой, в результате чего возник бы поток тепла от среды к телу, что в свою очередь привело бы к дальнейшему понижению температуры тела, а следовательно, и к возрастанию притока тепла и т. д. Из этого видно, что при $C_V < 0$ устойчивое равновесие тела (не только однородного, но и неоднородного) невозможно. Из аналогичных соображений следует также, что и теплоемкость C_p в состоянии устойчивого равновесия должна быть положительной.

Уместно отметить здесь, что у всех реальных однородных тел существует такое состояние (вообще единственное) устойчивого равновесия, при котором производная $(\partial p/\partial V)_T$ обращается в нуль. Это состояние называется критическим состоянием или критической точкой вещества.

Для того чтобы критическое состояние было устойчивым, т. е. знаки изменений давления Δp и объема ΔV при $T = \text{const}$ в этом состоянии были противоположными, необходимо, как это видно из разложения Δp в ряд по степеням ΔV:

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \Delta V^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \Delta V^3 + \ldots,$$

чтобы одновременно с производной $(\partial p/\partial V)_T$ в критической точке обращалась в нуль производная $(\partial^2 p/\partial V^2)_T$, а производная $(\partial^3 p/\partial V^3)_T$ была отрицательной (или в самом общем случае чтобы все производные от первой до некоторой производной четного порядка были равны нулю, а последующая нечетная производная имела отрицательный знак).

4-4. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

Из условий (4-31) устойчивого равновесия однородной системы следует, что не всем значениям двух независимых параметров, например T и V, соответствуют физически возможные состояния однородной системы.

Как показывает опыт, существует целая область значений параметров T и V, в которой первое из условий (4-31) не выполняется. В этой области существование однородной системы невозможно и последняя распадается на две соприкасающиеся различные однородные части или фазы.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Всякое вещество может находиться в разных фазах, которые представляют собой различные агрегатные (т. е. газообразное, жидкое и кристаллическое) состояния вещества, а также аллотропные разновидности кристаллического состояния. Каждая из фаз представляет собой однородную систему с одинаковыми физическими свойствами во всех ее частях. Характерной особенностью фазы является наличие границ, отделяющих данную фазу от соприкасающихся с ней других фаз. Присущая фазам пространственная разграниченность позволяет производить механическое разделение их.

Вещество может переходить из одной фазы в другую; этот переход носит название фазового перехода или фазового превращения.

Переход вещества из конденсированной (т. е. твердой или жидкой) фазы в газообразную называется испарением или парообразованием (а в случае твердого тела, кроме того, сублимацией); обратный переход называется конденсацией; переход из твердой фазы в жидкую называется плавлением, а обратный переход из жидкой фазы в твердую — затвердеванием или кристаллизацией. Фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением тепла.

ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

Равновесное сосуществование нескольких соприкасающихся между собой различных фаз вещества называется фазовым равновесием. Чтобы найти условия фазового равновесия, рассмотрим сначала равновесное состояние системы, состоящей из двух фаз одного и того же вещества.

Для того чтобы имело место равновесие между обеими соприкасающимися фазами вещества, необходимо прежде всего, чтобы, так же как и в случае однородного тела, были выполнены условия механического и теплового равновесия, т. е. давление и температура обеих фаз должны быть одинаковыми [1]:

$$p^{(1)} = p^{(2)};\ T^{(1)} = T^{(2)}.$$

В отличие от однородного тела этих условий для равновесия сосуществующих фаз, каждая из которых может переходить в другую, недостаточно. Для равновесия требуется, кроме того, чтобы не происходил преимущественный рост одной фазы за счет другой, т. е. чтобы устойчивость фаз в состоянии равновесия была одинаковой. Это третье условие мы получим из общих условий равновесия. Предположим, что давление и температура системы постоянны, так что значения давления и температуры обеих фаз одинаковы и равны p и T.

При постоянных p и T изобарный потенциал системы в состоянии равновесия согласно (4-27) должен иметь минимум, т. е. $d\Phi=0$. Но в рассматриваемом случае двухфазной системы

$$\Phi = G^{(1)}\varphi^{(1)}(p,\ T) + G^{(2)}\varphi^{(2)}(p,\ T),$$

[1] Мы предположим вначале, что капиллярных сил нет.

так что условие равновесия имеет вид:

$$\varphi^{(1)}(p, T)\,dG^{(1)} + \varphi^{(2)}(p, T)\,dG^{(2)} = 0,$$

или, учитывая, что $G^{(1)} + G^{(2)} = \text{const}$,

$$[\varphi^{(1)}(p, T) - \varphi^{(2)}(p, T)]\,dG^{(1)} = 0.$$

Так как $dG^{(1)} \neq 0$, то

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T). \tag{4-32}$$

Полученное уравнение и представляет собой искомое третье условие равновесия фаз[1].

Следовательно, условием равновесия двухфазной системы является равенство давлений и температур обеих фаз и их химических потенциалов:

$$p^{(1)} = p^{(2)};\ T^{(1)} = T^{(2)};\ \varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}. \tag{4-33}$$

Масса не входит в условия равновесия фаз, т. е. от изменения количества вещества в каждой из фаз равновесие не нарушается, если только не меняется плотность фаз.

Решив уравнение (4-32) относительно p, найдем зависимость давления при фазовом равновесии от температуры:

$$p = p_s(T). \tag{4-34}$$

Из этого уравнения следует, что две фазы могут находиться в равновесии одна с другой не при любых p и T, а при вполне определенных значениях их, причем задание одного из этих параметров вполне определяет значение другого.

Из условий равновесия следует также, что и удельные объемы $v^{(1)}$ и $v^{(2)}$ равновесно сосуществующих фаз являются функциями только температуры T. Вид этих функций может быть найден из уравнения состояния каждой из фаз путем подстановки в них значения p из уравнения (4-34).

УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗЫ

Равенство химических потенциалов выражает одинаковую устойчивость равновесно сосуществующих фаз. Поэтому условие (4-32) часто называют условием химического равновесия.

Чтобы понять, как и в силу каких причин происходит фазовый переход, представим себе, что каждая из фаз может существовать в любых состояниях, т. е. при данной температуре T может иметь давление как большее, так и меньшее p_s, и изобразим графически зависимость химического потенциала каждой из фаз от давления (рис. 4-1). Равенство химических потенциалов $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ сосуществующих фаз означает, что при данной температуре T кривые $\varphi^{(1)}(p, T=\text{const})$ и $\varphi^{(2)}(p, T=\text{const})$ пересекаются в точке, абсцисса которой равна значению давления при равновесии фаз, т. е. p_s. С изменением температуры T точка пересечения кривых $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ соответственно перемещается.

Из рис. 4-1 видно, что при давлении p, большем равновесного давления p_s, первая фаза имеет меньший химический потенциал по сравнению со второй, а при давлениях, меньших p_s, наоборот, первая фаза обладает бо́льшим химическим потенциалом.

---

[1] Из условия $d\Phi = 0$ вытекают все три условия равновесия фаз, а не только последнее. Чтобы убедиться в этом, достаточно представить $d\Phi$ в том виде, какой был использован в § 4-3, учитывая при этом, что $(dU/dG)_{V,S} = \varphi$.

Фаза, имеющая при данных условиях более высокий химический потенциал φ, будет стремиться переходить в фазу, химический потенциал которой имеет меньшее значение.

В самом деле, в случае постоянных значений температуры T и давления p изобарный потенциал всякой термодинамической системы при стремлении системы к равновесию убывает, т. е. $d\Phi<0$, что для системы, состоящей из двух фаз, дает:

$$\varphi^{(1)}\,dG^{(1)}+\varphi^{(2)}\,dG^{(2)}<0,$$

или, так как общее количество вещества $G^{(1)}+G^{(2)}=G$ не меняется, то $dG^{(2)}=-dG^{(1)}$ и, следовательно,

$$(\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})\,dG^{(1)}<0.$$

Из этого неравенства следует, что при $\varphi^{(1)}>\varphi^{(2)}$ $dG^{(1)}<0$, а при $\varphi^{(2)}<\varphi^{(1)}$ $dG^{(1)}>0$, т. е. вещество всегда стремится переходить из фазы, где химический потенциал больше, в фазу, химический потенциал которой меньше. Другими словами, **фаза, имеющая при данных условиях** (т. е. при данных p и T) **наименьшее значение химического потенциала, является наиболее устойчивой.**

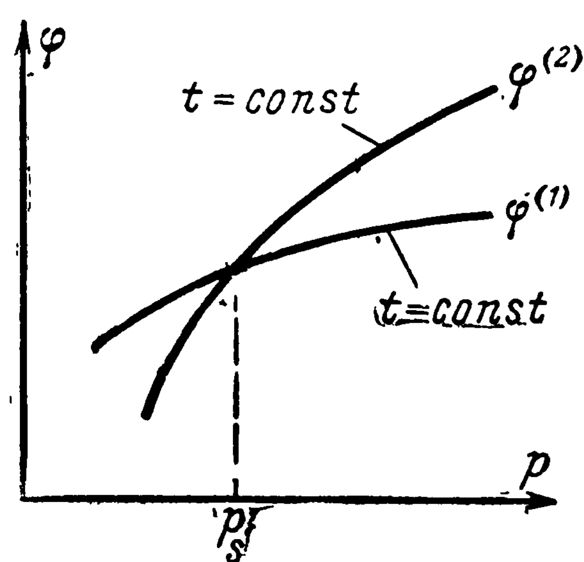


Рис. 4-1.

В области $p>p_s$ наименьшим значением химического потенциала обладает первая фаза, а в области $p<p_s$ — вторая. Следовательно, при $p>p_s$ более устойчивой является первая фаза, так что тело в этой области будет находиться в виде первой фазы (или во всяком случае будет стремиться перейти в нее). При $p<p_s$ более устойчивой является вторая фаза и тело будет находиться в виде второй фазы.

При $p=p_s$ химические потенциалы обеих фаз одинаковы, т. е. ни одна из фаз не имеет преимущества перед другой в отношении устойчивости, и поэтому тело будет существовать в виде смеси двух фаз, находящихся в равновесии. Значение изобарного потенциала тела в этом случае, когда произошел распад его на две равновесно сосуществующие фазы, вследствие условия $\varphi^{(1)}=\varphi^{(2)}$ будет равно:

$$\Phi=(G^{(1)}+G^{(2)})\,\varphi^{(1)}.$$

Из этого следует, что термодинамический потенциал в двухфазной области не зависит от массового соотношения между фазами и, в частности, сохраняет неизменное значение в течение равновесного фазового перехода.

ФАЗОВАЯ p—T ДИАГРАММА

Если построить на плоскости p—T кривую $p=p_s(T)$, то точки этой кривой будут представлять собой те состояния, в которых имеет место равновесие фаз (рис. 4-2). Поэтому кривая $p_s(T)$ получила наименование **кривой равновесия фаз**, а сама диаграмма — **фазовой диаграммы**. Фазовая диаграмма, кроме плоскости p—T, строится еще на плоскостях p—v, T—s и т д., а также в термодинамическом пространстве p, T, v.

Точки, лежащие на p—T диаграмме по обе стороны от кривой равновесия фаз $p_s(T)$, соответствуют однородным состояниям тела, т. е. отдельным фазам: верхние (т. е. лежащие над кривой или слева от нее) — более плотному, а нижние (или лежащие справа от кривой рав-

новесия фаз) — менее плотному состоянию вещества. Например, в случае равновесия жидкой и газообразной фаз над кривой фазового равновесия находится область жидкого состояния, а под этой кривой — область газообразного состояния; кривая фазового равновесия представляет в данном случае собой кривую упругости насыщенного пара жидкости.

При изменении состояния тела вдоль линии ab, пересекающей кривую равновесия фаз AB (рис. 4-3), в точке пересечения C происходит расслоение фаз с последующим превращением одной фазы в другую. Уместно отметить, что при достаточно осторожном изменении состояния тела расслоения фаз при переходе через кривую фазового равновесия может иногда не наступать, так что тело будет оставаться однородным

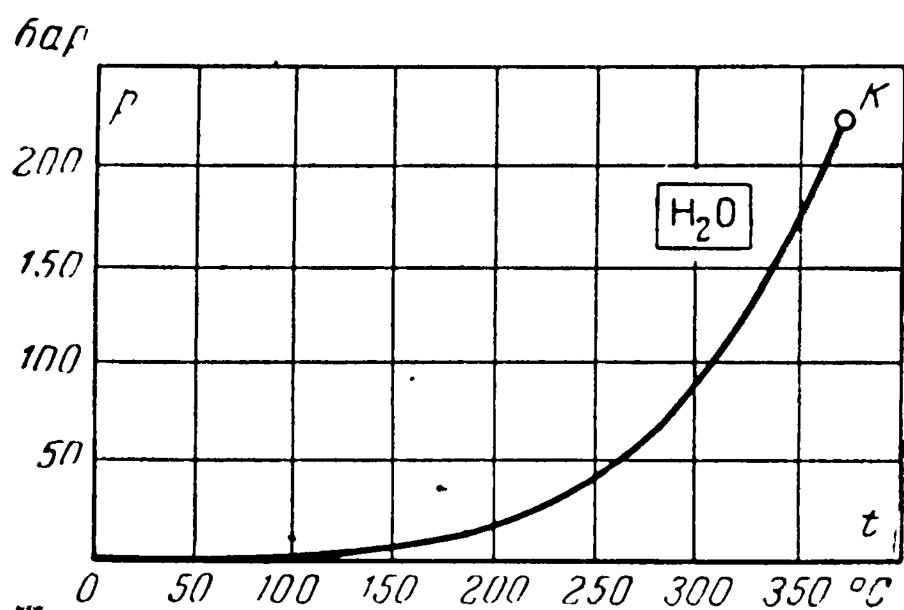


Рис. 4-2.

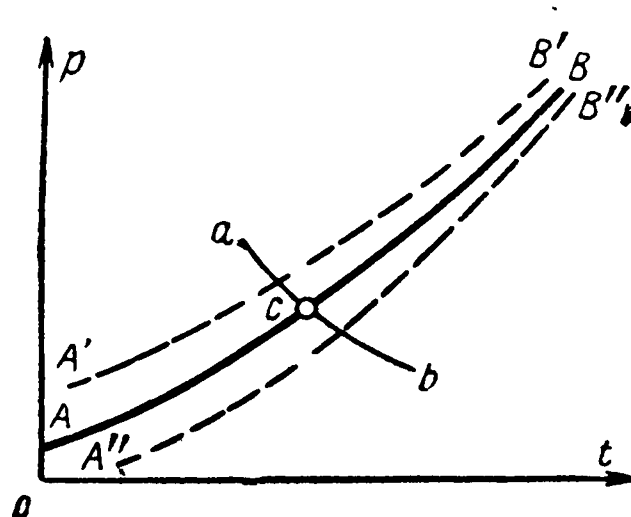


Рис. 4-3.

(т. е. в виде одной фазы) и в той области, где оно должно было бы распасться на две фазы. Такие состояния, в которых вещество остается в однофазном состоянии, вместо того, чтобы распадаться на две фазы, являются **метастабильными**.

Существование метастабильных состояний вещества связано с тем, что по обе стороны кривой фазового равновесия каждая из фаз является сама по себе устойчивой, поскольку условия устойчивости однородного тела $(dp/dV)_T<0$; $C_V>0$ здесь выполняются. Так, например, жидкое состояние, будучи вполне устойчивым выше кривой фазового равновесия, будет достаточно устойчивым и несколько ниже этой кривой. Аналогично газообразное состояние, являясь вполне устойчивым ниже кривой фазового равновесия, будет обладать некоторой устойчивостью и несколько выше этой кривой. Поэтому жидкое состояние вещества может встречаться ниже кривой фазового равновесия, а газообразное состояние — выше этой кривой. Однако значение химического потенциала $\varphi^{(1)}$ жидкого состояния ниже кривой фазового равновесия будет, как это видно на рис. 4-1, больше значения химического потенциала газообразного состояния, а выше кривой фазового равновесия, наоборот, химический потенциал жидкого состояния $\varphi^{(1)}$ будет меньше химического потенциала газообразного состояния. Поэтому жидкое состояние вещества ниже кривой фазового равновесия (это состояние называется **перегретой** жидкостью) будет менее устойчивым по сравнению с газообразным состоянием и рано или поздно перейдет в последнее. Равным образом, газообразное состояние выше кривой фазового равновесия, называемое **переохлажденным** или **перенасыщенным** паром, будет менее устойчивым по сравнению с жидким состоянием.

Область метастабильных состояний сравнительно невелика; граница этой области на рис. 4-3 условно показана в виде двух пунктирных линий: $A'B'$ и $A''B''$.

Метастабильные состояния встречаются и при фазовом переходе от жидкой к кристаллической фазе, т. е. имеют место у всех трех фаз. При фазовом переходе от кристаллической фазы к жидкой, т. е. при

плавлении кристаллов, метастабильных состояний не возникает. Плавление кристаллов происходит при строго определенной температуре, и последняя никаким способом не может быть увеличена по сравнению с характерным для данного кристалла значением. В аморфных и поликристаллических твердых телах при плавлении метастабильные состояния имеют место.

Метастабильные состояния вещества вследствие относительно меньшей устойчивости не могут существовать длительное время; достаточно привести находящееся в этом состоянии вещество в соприкосновение с другой фазой, чтобы немедленно произошло распадение вещества на две фазы.

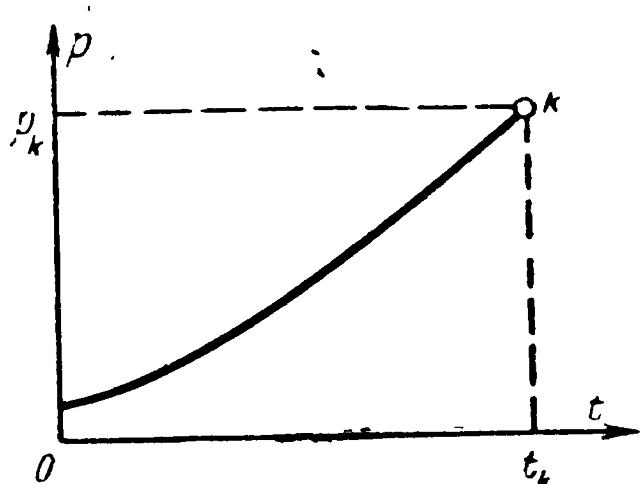


Рис. 4-4.

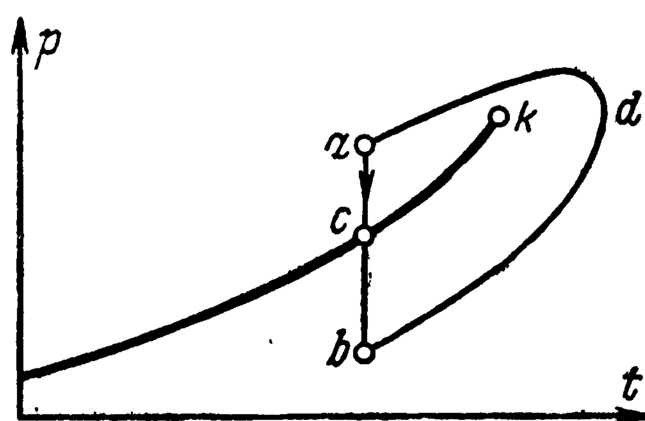


Рис. 4-5.

Кривая фазового равновесия $p_s(T)$ в случае фазового перехода между жидкой и газообразной фазами проходит всегда под острым углом к оси $0T$, так как давление насыщенного пара возрастает с температурой.

Кривая фазового равновесия жидкости и ее пара имеет конечную протяженность и заканчивается в некоторой точке k, соответствующей вполне определенным для данного вещества значениям температуры и давления (рис. 4-4).

При значениях температуры, бо́льших, чем в точке k, фазовый переход жидкости в пар или обратно не имеет места. Эта конечная точка кривой фазового равновесия жидкость — пар получила название критической точки, а соответствующие ей значения температуры и давления — критической температуры $T_к$ и критического давления $p_к$ вещества. Следовательно, при температуре выше критической сжижение газа, т. е. превращение его в жидкость, невозможно.

Существование конечной (критической) точки у кривой фазового равновесия жидкой и газообразной фаз показывает, что между жидким и газообразным состояниями вещества при высоких температурах (бо́льших $T_к$) не имеется какого-либо принципиального различия; жидкость и газ при этих условиях различаются лишь количественно, но не качественно.

От жидкости к газу (например, от точки a к точке b) и обратно, кроме перехода по пути ab (рис. 4-5), пересекающему кривую фазового равновесия и сопровождающемуся фазовым превращением в точке c, можно осуществить еще и непрерывный переход по некоторой линии adb, огибающей критическую точку k.

Так как линия adb нигде не пересекает кривую фазового равновесия, то ни в одной из точек этой линии фазового превращения не происходит, т. е. вещество все время остается однородным, и тем не менее начальная и конечная точки ее a и b соответствуют разным фазам: начальная — жидкости, а конечная — газу. Указать, где произошел переход от жидкости к газу в этом случае, т. е. разграничить жидкое и газообразное состояния при высоких температурах, не представляется возможным.

Условно областью жидкого состояния называют область над кривой фазового равновесия между осью ординат и критической изотермой (а иногда критической изохорой); вся остальная область однофазного состояния рассматривается как область газа.

Отсутствие принципиального различия между жидкостью и газом в критической и сверхкритической областях обусловлено одинаковым характером взаимодействия молекул в жидкостях и газах при высоких температурах, вследствие чего жидкость и газ можно рассматривать как две изотропные фазы вещества, различающиеся лишь количественно.

Таблица 4-2

Молярная теплоемкость некоторых расплавленных металлов

Вещество	Температура t, °C	Молярная теплоемкость $C_{p\mu}$, *кдж/кмоль·град*
Алюминий	660—1 000	29,4
Сурьма	650—950	33,5
Висмут	1 000	36,9
Кадмий	320—700	29,8
Цезий	29	33,5
Золото	1 063—1 300	29,3
Индий	156,4	31,4
Свинец	500	32,3
Литий	1 000	28,9
Магний	1 120	34,8
Ртуть	450	27,6
Калий	800	31,0
Рубидий	39—130	31,0

Иной характер имеет различие между газообразным и красталлическим состояниями вещества. Кристаллическое состояние есть анизотропная фаза вещества, а газообразное состояние представляет собой изотропную фазу его. Поэтому непрерывный переход из твердого состояния в газообразное, а также в жидкое при высоких температурах (например, бо́льших критической) едва ли возможен, соответственно чему кривая фазового равновесия между кристаллической и жидкой фазами не имеет конца и, в частности, критической точки фазового превращения кристаллическая фаза — жидкость, по-видимому, не существует. Вместе с тем нужно иметь в виду, что при температуре вблизи точки кристаллизации в свойствах кристаллической и жидкой фаз имеются сходные черты. Вообще при температурах, близких к температуре плавления, жидкость по своим свойствам гораздо ближе к твердому состоянию, чем к газообразному. Подтверждением этого является наличие у жидкостей вблизи точки плавления некоторого порядка в расположении молекул, вследствие чего можно говорить условно о квазикристаллической структуре жидкости. Близость свойств жидкого и твердого состояний хорошо видна из табл. 4-2, в которой приведены значения молярной теплоемкости ряда жидкостей (преимущественно расплавленных металлов, представляющих собой с точки зрения молекулярной структуры простейшие жидкости). У жидкостей молярная теплоемкость заключена между 27,6 и 36,9 *кдж/кмоль·град*, тогда как у кристаллических тел она составляет согласно закону Дюлонга — Пти 25 *кдж/кмоль·град*. Таким образом, молярная теплоемкость жидкостей практически такая же, как у кристаллических тел. Это означает, что частицы жидкости подобно атомам или ионам кристаллической решетки совершают периодические колебательные движения, причем в жидкостях центр колебаний может вследствие теплового движения перемещаться в пространстве. Последнее объясняет некоторое превышение теплоемкости жидкостей по сравнению с твердым состоянием.

Кривая фазового равновесия $p_s(T)$ кристаллической и жидкой фаз, т. е. линия плавления, может образовывать с положительным направлением оси $0T$ как острый (рис. 4-6), так и тупой (рис. 4-7) углы; при $T \to 0$ угол наклона стремится к нулю. В области больших давлений

температура плавления у некоторых веществ проходит через максимум (рис. 4-8).

При не очень больших давлениях линия плавления весьма хорошо описывается эмпирическим уравнением Симона

$$p = -A + BT^m,$$

где A, B, m — константы, различные для разных веществ. Наличие точки экстремума на линии плавления, наблюдаемой при высоких давлениях, означает, что в этой области уравнение Симона несправедливо.

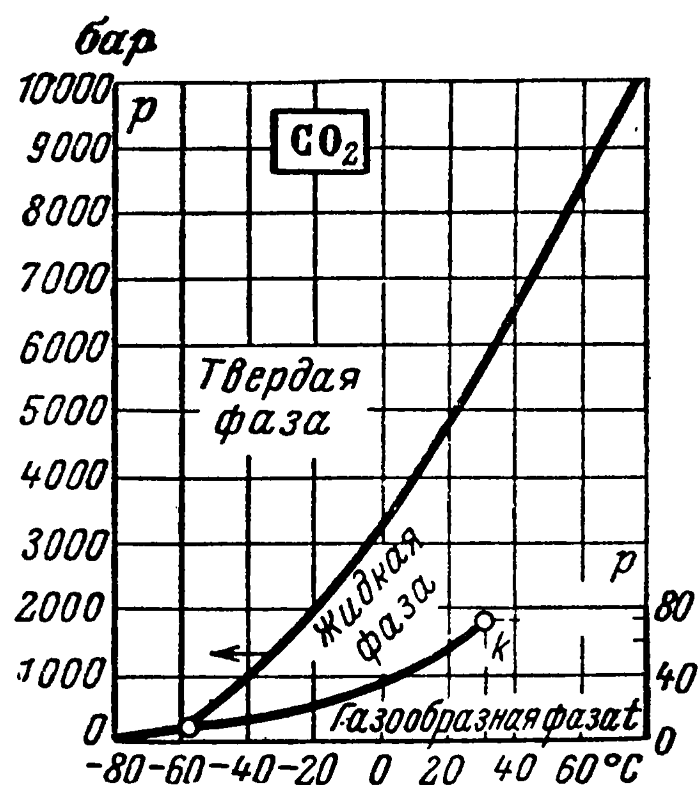


Рис. 4-6.

В случае фазового равновесия кристаллической и газообразной фаз угол наклона кривой фазового равновесия всегда острый (см. рис. 4-6 и 4-7). В каждой точке любой из кривых фазового равновесия находятся в равновесии две фазы. Кривые фазового равновесия каждых двух из трех фаз пересекаются; в результате этого вся плоскость p—T оказывается разбитой на области кристаллической, жидкой и газообразной фаз. В точке пересечения трех кривых фазового равновесия будут соприкасаться и находиться в равновесии три различные фазы вещества. Состояния, в которых находятся в равновесии три фазы вещества, получили название т р о й н ы х т о ч е к.

Значения давления и температуры в тройной точке могут быть аналитически определены из условий равновесия трех фаз, которые имеют тот же вид, что и условия (4-33) равновесия двух фаз:

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)};\; T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)};\; \varphi^{(1)} = \varphi^{(2)} = \varphi^{(3)}. \qquad (4\text{-}35)$$

Третье из этих условий (с учетом равенства давлений и температур всех трех сосуществующих фаз) дает два уравнения с двумя неизвестными:

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T) = \varphi^{(3)}(p, T),$$

решив которые, мы получим искомые значения давления и температуры в тройной точке.

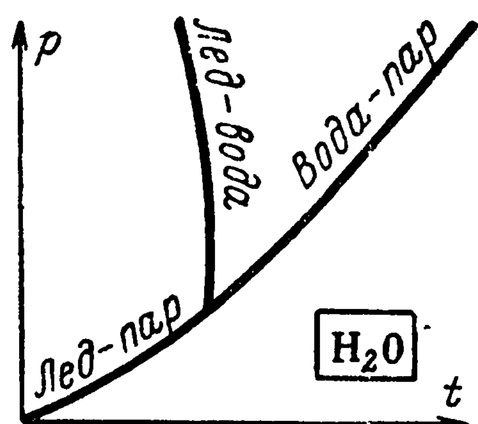


Рис. 4-7.

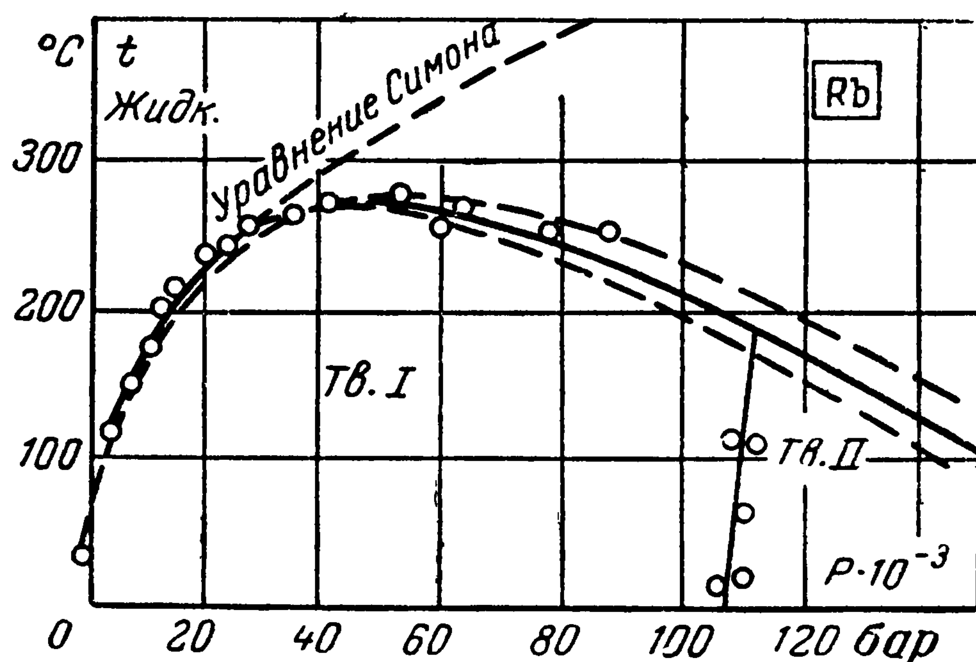


Рис. 4-8.

Р а в н о в е с н о е с у щ е с т в о в а н и е б о л е е ч е м т р е х ф а з в е щ е с т в н е в о з м о ж н о. Действительно, например, в случае равновесия четырех фаз для двух переменных p и T, определяющих положение точки равновесия, имелось бы три уравнения:

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T) = \varphi^{(3)}(p, T) = \varphi^{(4)}(p, T),$$

вообще несовместимых и не приводящих к определенным значениям p и T. Из этого следует, что точки равновесия четырех фаз не существуют, как это и показывает опыт.

При нагревании твердого кристаллического тела в условиях постоянного давления происходит в зависимости от величины давления переход в жидкое или непосредственно в газообразное состояние.

Если давление перехода меньше давления в тройной точке или много больше давления в критической точке, то вещество из кристаллического состояния будет переходить прямо в газообразное, минуя жидкое состояние. Если давление больше давления в тройной точке и меньше давления в критической точке, то вещество из кристаллического состояния будет переходить сначала в жидкое, а затем при дальнейшем нагревании из жидкого в газообразное состояние.

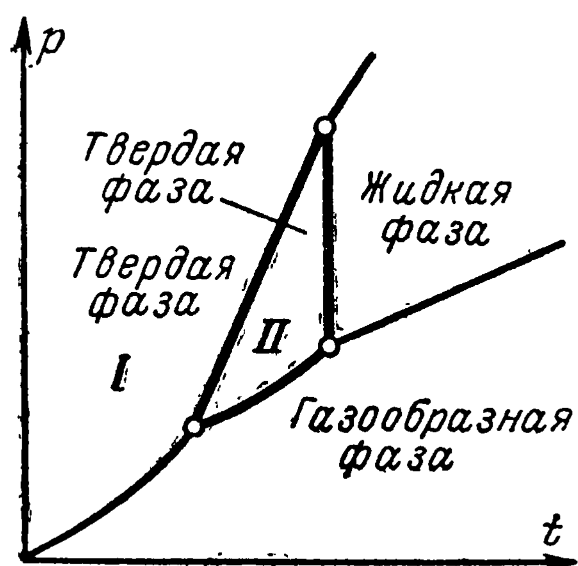


Рис. 4-9.

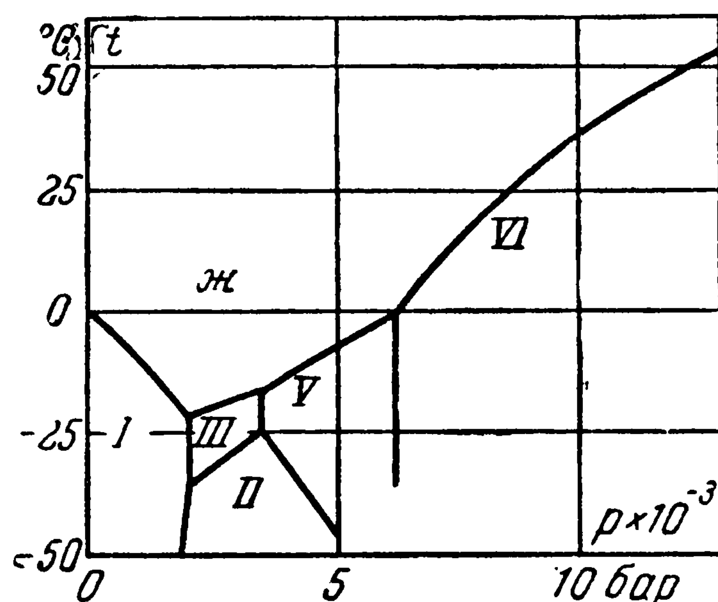


Рис. 4-10.

Кривая фазового равновесия между кристаллической и газообразной фазами в координатах $p—T$ проходит через начало координат, т. е. при $T \to 0$ давление пара над кристаллом равно нулю. При абсолютном нуле температуры все вещества независимо от величины давления находятся в кристаллическом состоянии; исключение составляет лишь один гелий-II, который при давлениях, меньших 25 *бар*, остается вплоть до абсолютного нуля температуры жидким.

Многие вещества имеют несколько кристаллических или аллотропических модификаций или фаз. У таких веществ фазовая диаграмма будет иметь не одну, а несколько тройных точек. В некоторых из этих точек в равновесии будут находиться две кристаллические модификации и жидкая или газообразная фаза или три кристаллические фазы (рис. 4-9). Равновесие газообразной жидкой и одной из кристаллических фаз будет иметь место только при одной точке, которая является основной тройной точкой.

Фазовая диаграмма для воды, у которой известны шесть кристаллических модификаций, изображена на рис. 4-10.

Обычный лед представляет собой первую (*I*) кристаллическую модификацию, остальные модификации образуются при очень больших давлениях, составляющих тысячи бар. Область газообразной фазы, т. е. пара, соответствует столь малым давлениям и, следовательно, столь малой площади, что ее невозможно изобразить в масштабе рисунка.

ФАЗОВАЯ $p—v$ ДИАГРАММА

Помимо фазовой диаграммы на плоскости $p—T$, значительный интерес представляет фазовая диаграмма на плоскости $p—v$. Последняя отличается тем, что область равновесия двух фаз, которая на $p—T$ диаграмме изображается линией, на плоскости $p—v$ занимает некоторую площадь.

Общий вид фазовой $p—v$ диаграммы для нормального вещества[1] показан на рис. 4-11. Здесь I представляет собой область газообразного состояния; III — область жидкого состояния (в согласии со сказанным выше эта область условно ограничивается участком критической изотермы kE) и V — область кристаллического состояния вещества. Двухфазные состояния вещества изображаются соответственно площадями II, IV и VI; II — область равновесного сосуществования жидкой и газо-

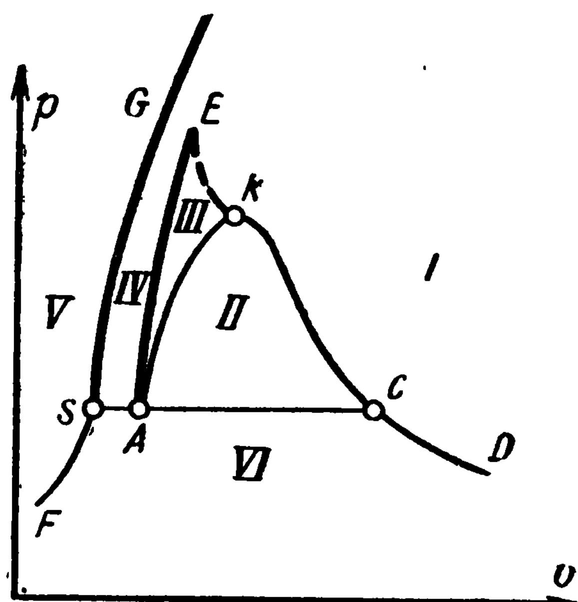


Рис. 4-11.

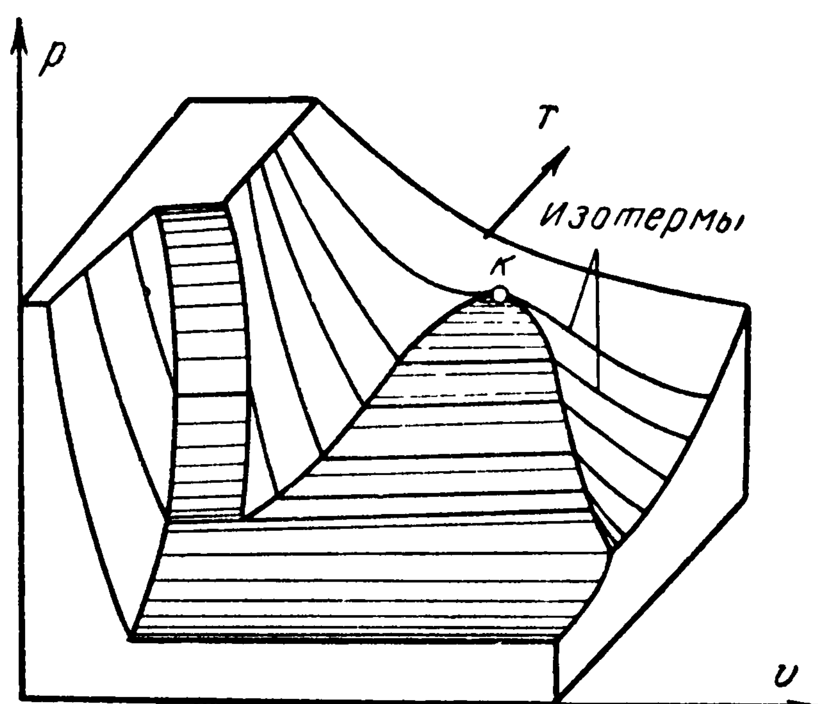


Рис. 4-12.

образной фаз; IV — область равновесного сосуществования жидкой и твердой фаз и VI — область равновесного сосуществования кристаллической и газообразной фаз. Каждая из этих областей ограничена некоторой линией, называемой **пограничной кривой**.

Значение абсциссы любой из точек на пограничной кривой представляет собой удельный объем v соответствующей фазы при фазовом равновесии. Так, кривая kCD определяет удельный объем насыщенного пара v''; кривая Ak — удельный объем v' жидкости, находящейся под давлением своих насыщенных паров и в равновесии с последними; кривая AE — удельный объем жидкой фазы, находящейся в равновесии с твердой фазой, и кривая FSG — удельный объем кристаллической фазы.

Из хода кривых kCD и Ak видно, что с ростом температуры удельный объем жидкой фазы v' увеличивается, а удельный объем насыщенного пара v'' уменьшается.

Точка k — критическая точка данного вещества. В этой точке удельный объем насыщенного пара v' равняется удельному объему жидкой фазы v''. Отрезок SC соответствует равновесию всех трех фаз (тройной точке на $p—T$ диаграмме).

Рис. 4-13.

Фазовый переход от кристаллического к жидкому или газообразному состоянию и от жидкого состояния к газообразному происходит при постоянном давлении без изменения температуры и изображается на фазовой $p—v$ диаграмме горизонтальным отрезком (называемым пря-

[1] То есть для такого, у которого линия плавления образует с осью t в $p—t$ диаграмме острый угол, т. е. $(dp/dT)_{\text{плав}}>0$.

молинейным участком изотермы), идущим соответственно от кривой FSG к кривой AE или CD и от левой ветви пограничной кривой AkC к правой ветви этой кривой; каждый из этих отрезков имеет длину, равную количественно разности удельных объемов превращающихся фаз. Области однофазного и двухфазного состояний вещества расположены в термодинамическом пространстве, как показано на рис. 4-12.

Общий вид изотерм в области жидкого и газообразного состояний вещества показан на рис. 4-13.

В области однородных (однофазных) состояний вещества каждая из изотерм соответственно условию механической устойчивости $(\partial p/\partial V)_T<0$ идет слева направо и вниз, а в области двухфазных состояний — параллельно горизонтальной оси $0v$.

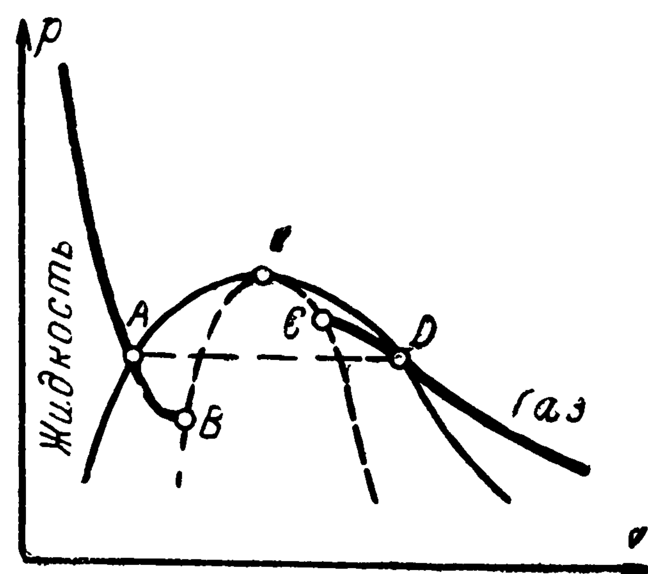


Рис. 4-14.

Если на фазовой $p-v$ диаграмме нанести, кроме устойчивых, еще и метастабильные жидкие и газообразные состояния вещества, то изотермы будут располагаться, так, как показано на рис. 4-14. В каждой из точек изотермы, за исключением точек, лежащих между B и C, вещество находится в однородном состоянии, и поэтому $(\partial p/\partial v)_T<0$.

Граничные точки B и C, в которых $(\partial p/\partial v)_T<0$, представляют собой предельные однородные состояния вещества. Вещество в этих точках находится соответственно в виде перегретой жидкости и пересыщенного пара. Прямолинейный участок AD изотермы изображает равновесный фазовый переход.

С возрастанием температуры изотермы смещаются вверх, причем протяженность прямолинейного участка уменьшается. При критической температуре $T_к$ длина прямолинейного участка изотермы обращается в нуль, т. е. точки B и C критической изотермы сливаются с критической точкой k.

Если провести через граничные точки B и C всех изотерм непрерывную линию, то последняя укажет границу метастабильных или в более общем смысле однородных состояний вещества. Во всех точках этой граничной линии $(\partial p/\partial v)_T=0$, что может рассматриваться как уравнение указанной линии; ясно, что эта линия проходит через критическую точку.

4-5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ И ТАБЛИЦЫ

Термодинамический анализ различных процессов изменения состояния тел требует знания свойств этих тел.

Термодинамические свойства наиболее важных в техническом отношении рабочих тел в настоящее время достаточно полно изучены. На основе точных опытов для ряда важнейших веществ, таких, как вода, углекислота, аммиак и др., составлены специальные таблицы, содержащие в систематизированном виде данные о термодинамических свойствах этих веществ.

Для целей термодинамического анализа, кроме таблиц, необходимы также термодинамические диаграммы, при помощи которых особенно удобно производить анализ всевозможных процессов и циклов. Наиболее употребительными являются $T-s$, $i-s$ и $i-T$ диаграммы.

$T-s$ ДИАГРАММА

На $T-s$ диаграмме по оси абсцисс откладываются значения удельной энтропии s данного вещества, а по оси ординат — температура T (или $t°$ С). На плоскости $T-s$ наносятся сетки изобар [линии $p(T, s)=$

=const] и изоэнтальп [линии $i(T, s) = \text{const}$], а иногда и изохоры [линии $v(T, s) = \text{const}$]. Кроме того, наносится пограничная кривая, а в области двухфазного состояния вещества жидкость — пар проводятся линии постоянного паросодержания.

Линия постоянного паросодержания или в самом общем случае постоянного содержания данной фазы определяется в случае двухфазной системы условием

$$x = \text{const},$$

где

$$x = \frac{G''}{G' + G''}$$

— относительная доля данной фазы или массовая концентрация ее.

Параметр x наряду с термическими параметрами может являться характеристикой состояния системы, состоящей из двух равновесно сосуществующих фаз.

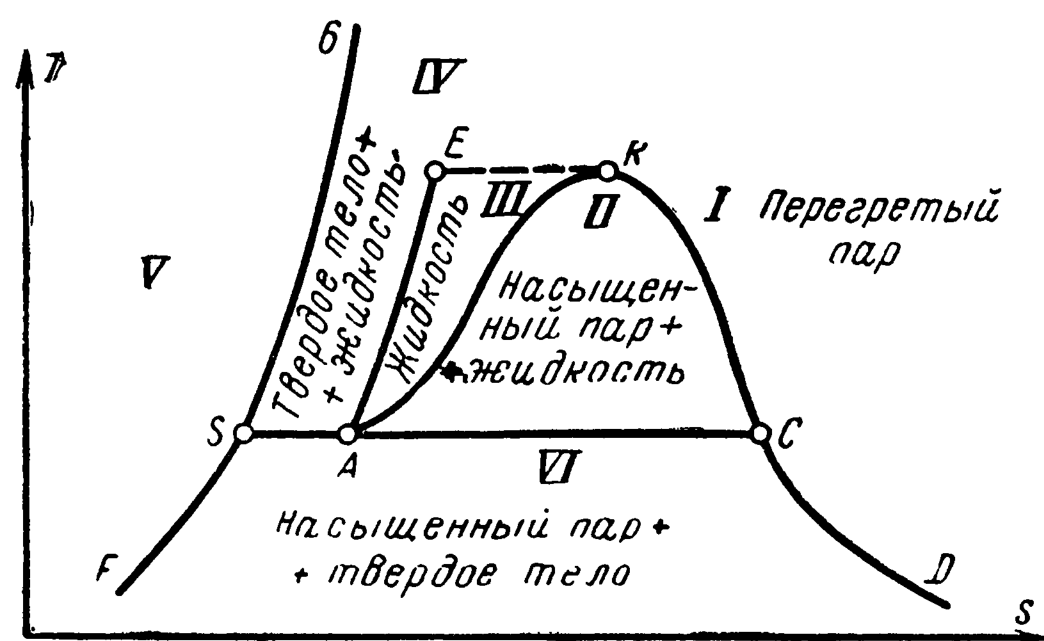


Рис. 4-15.

Пограничная кривая, а также изобары, изохоры и изоэнтальпы наносятся (как на этой, так и на других диаграммах) на основании обработки экспериментальных данных, а в некоторых случаях — исходя из теоретических соображений.

Общий вид $T — s$ диаграммы показан на рис. 4-15. Здесь AkC представляет собой пограничную кривую между жидкой и паровой фазами; точка k этой кривой есть критическая точка.

Ветвь Ak пограничной кривой, называемая также левой пограничной кривой, есть линия кипящей, т. е. находящейся в равновесии с насыщенным паром, жидкости; ветвь kD, или правая пограничная кривая, есть линия сухого насыщенного пара. Область I является областью перегретого пара, область III — областью жидкости, область II соответствует равновесному сосуществованию жидкой и паровой фаз, область V — область твердого состояния, область IV — область равновесного сосуществования твердой и жидкой фаз, область VI — область равновесного сосуществования твердой и паровой фаз. Линия SC, разграничивающая области IV и VI и II и VI, определяет температуру равновесного сосуществования всех трех фаз, т. е. тройную точку вещества.

В технической термодинамике обычно ограничиваются рассмотрением лишь той части диаграммы, которая относится к газообразным и жидким состояниям вещества.

Изобары имеют угловой коэффициент $(\partial T/\partial s)_p$, равный согласно уравнению (3-26) T/c_p. Так как T — существенно положительная величина, а c_p для всех тел больше нуля, то $(\partial T/\partial s)_p > 0$. Поэтому изобары в области однофазного состояния вещества представляют собой восходящие непрерывные линии, как это видно из $T—s$ диаграммы для воды

(рис. 4-16). Чем больше давление тела, тем выше располагаются соответствующие изобары; различные изобары не пересекаются. Указанное расположение изобар вытекает из соотношения (3-34), согласно которому $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$. Для газов $(\partial v/\partial T)_p > 0$, и поэтому $(\partial s/\partial p)_T < 0$; при смещении по горизонтали вправо (когда $ds > 0$) $dp < 0$, т. е. убывает. То же самое справедливо и для жидкости, за исключением области, в которой $(\partial v/\partial T)_p < 0$ (такая область имеется, как известно, у воды при $t < 4°$ С). В последней области $(\partial s/\partial p)_T > 0$, и поэтому расположение изобар противоположно; чем больше давление, тем ниже лежит изобара. Изменение хода и расположения изобар[1] происходит на границе указанной области, т. е. на линии $(\partial v/\partial T)_p = 0$.

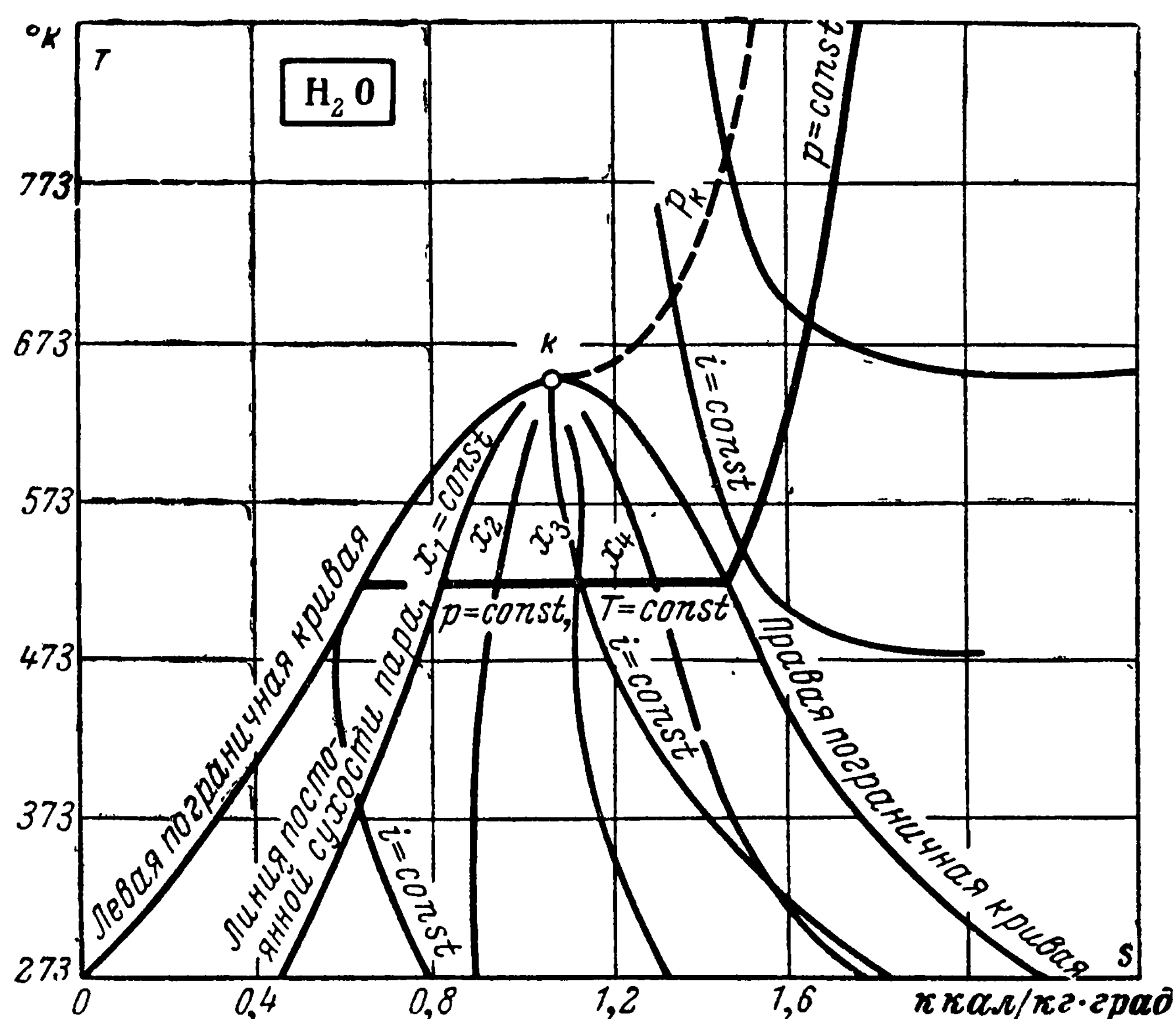


Рис. 4-16.

В области двухфазного состояния вещества изобары совпадают с изотермами, т. е. являются горизонтальными прямыми. В критической точке $dT_к/ds_к = 0$, т. е. критическая точка k является точкой максимума пограничной кривой.

Угловой коэффициент изохоры $(\partial T/\partial s)_v$ согласно уравнению (3-25) равен T/c_v, откуда (поскольку $T > 0$ и $c_v > 0$) следует, что $(\partial T/\partial s)_v > 0$, т. е. изохора, так же как и изобара, является восходящей непрерывной кривой, причем угловой коэффициент изохоры больше углового коэффициента изобары. Чем больше удельный объем, тем ниже располагается соответствующая ему изохора.

Линии постоянной энтальпии, или изоэнтальпы, проходят, как показано на рис. 4-16. Так как согласно (4-15) $(\partial p/\partial s)_i = -\frac{T}{v}$, а в области двухфазного состояния вблизи нее знаки dp и dT одинаковы, то угловой коэффициент изоэнтальпы должен быть отрицательным, т. е. $(\partial T/\partial s)_i < < 0$; поэтому изоэнтальпы представляют собой нисходящие кривые.

i—s ДИАГРАММА

По оси абсцисс этой диаграммы (рис. 4-17) откладываются значения удельной энтропии s, по оси ординат — значения удельной энталь-

[1] Указанное изменение хода изобар создает впечатление пересечения их. На самом деле в трехосной системе координат изобары, как и другие изолинии, не пересекаются.

пии i и наносятся сетки изотерм, изобар, а в некоторых случаях и изохор. Кроме того, так же как и на T—s диаграмме, наносятся пограничные кривые, а в области двухфазного состояния «жидкость — насыщенный пар» — линии постоянного паросодержания.

Изобары на i—s диаграмме имеют вид восходящих кривых с угловым коэффициентом $(\partial i/\partial s)_p$, равным согласно уравнению (3-22) абсолютной температуре T. Через пограничную кривую изобары проходят плавно, без скачков в значении производной. Изобары, соответствующие большему давлению, располагаются выше изобар меньшего давления. В этом легко убедиться, рассмотрев переход от меньших значений i

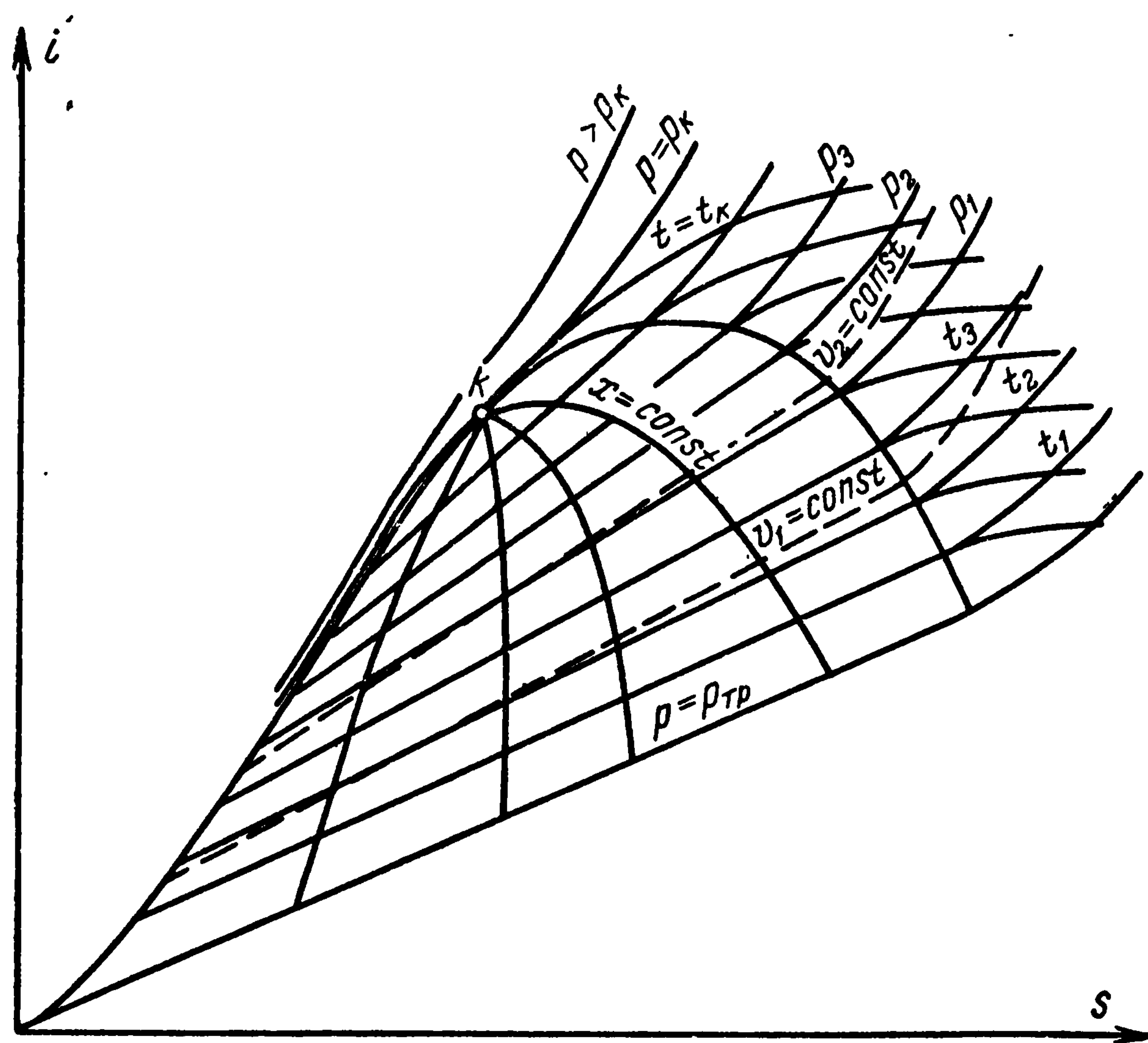


Рис. 4-17.

к бо́льшим вдоль вертикальной прямой $s=\text{const}$. Действительно, при $ds=0$ $di=vdp$, откуда следует (поскольку $v>0$), что di и dp имеют одинаковые знаки, т. е. при движении по вертикали вверх давление возрастает.

В области жидкости изобары также имеют вид восходящих кривых, очень близко примыкающих к левой пограничной кривой. Для веществ, у которых в некоторой области производная $(\partial v/\partial T)_p<0$ (например, H_2O), они, так же как в T—s диаграмме, на плоскости i—s пересекаются в точках наибольшей плотности (у воды — около точки $t=4°$ C).

Крайняя нижняя изобара $p=p_{\text{тр}}$ своим прямолинейным участком разграничивает области равновесных двухфазных состояний насыщенный пар — жидкость и твердое тело — насыщенный пар. В случае, когда за точку начала отсчета энтальпии и энтропии принимают состояние тройной точки (как, например, для H_2O), эта изобара проходит через начало координат.

На рис. 4-18 показана i—s диаграмма для воды.

Изотермы в области газообразного состояния веществ представляют собой кривые, имеющие вблизи кривой насыщения положительный угловой коэффициент и обращенные выпуклостью вверх. Чем больше температура T, тем выше располагается соответствующая изотерма. В области двухфазного состояния вещества изотермы совпадают с изобарами и представляют собой прямые линии с положительным угловым коэффициентом, равным T.

Длина прямолинейного участка изотерм уменьшается с ростом T и при $T=T_к$ обращается в точку. В критической точке производная $di_к/ds_к$ равна $T_к$, т. е. имеет положительное значение; из этого следует, что критическая точка лежит на восходящей части пограничной кривой, как это и показано на рис. 4-17 и 4-18.

i—s диаграмма очень удобна для определения изменения энтальпии в результате процесса. Поэтому эта диаграмма широко применяется для расчета процессов теплоизолированного течения, которые характеризуются тем, что приращение кинетической энергии 1 *кг* движущегося газа равно, как это было показано в § 2-7, убыли удельной энтальпии.

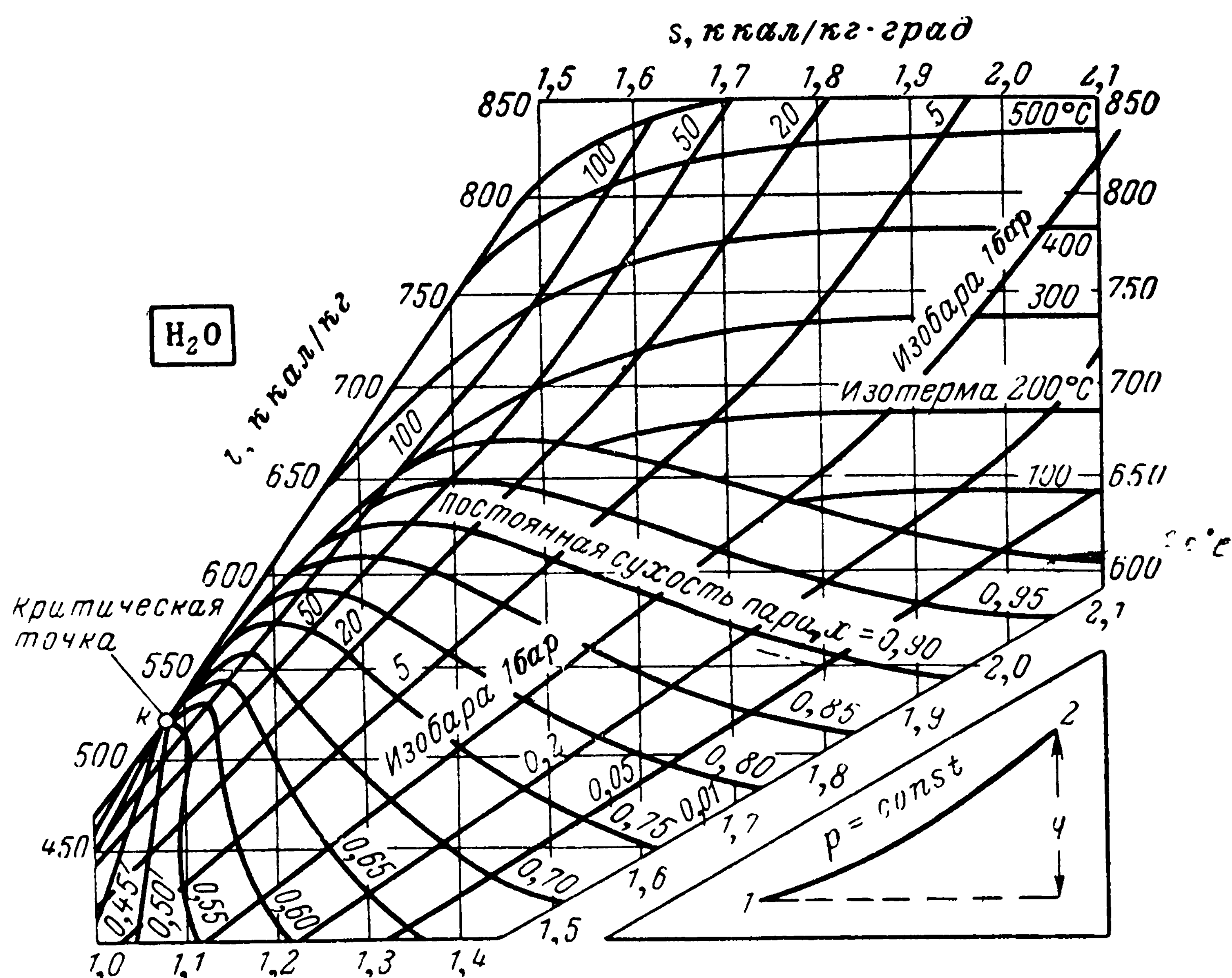


Рис. 4-18.

При помощи i—s диаграммы легко могут быть определены количество тепла q, полученное 1 *кг* тела при изобарическом процессе, равное согласно § 2-7 разности удельных энтальпий в конечном и начальном состояниях, а также удельная полезная внешняя работа адиабатического процесса, равная убыли энтальпии.

Так как циклы многих тепловых двигателей содержат изобарические участки, а ряд двигателей (турбины, реактивные двигатели) основывается на использовании энергии адиабатического потока газа или пара, то i—s диаграмма находит применение для расчета рабочих циклов этих двигателей. Особенно удобно рассчитывать с помощью этой диаграммы циклы с изобарическим подводом и отводом тепла.

Преимущество i—s диаграммы состоит еще и в том, что линия изобарического процесса на этой диаграмме изображается одинаковым образом для всех веществ [поскольку $(\partial i/\partial s)_p=T$], т. е. не зависит от физических свойств вещества. Так, например, обратимый изобарический подвод тепла изображается одной и той же линией независимо от того, относится ли эта линия к теплоотдатчику или к рабочему веществу.

i—T ДИАГРАММА

Эта диаграмма менее распространена, чем T—s и i—s диаграммы, но все же применяется довольно часто при расчетах. По оси абсцисс (рис. 4-19) откладываются значения температуры T, а по оси ординат — значения удельной энтальпии i и, кроме того, наносятся сетка изобар, а также пограничная кривая и линии постоянного паросодержания.

Так как $(\partial i/\partial T)_p = c_p$, то в области однофазного (т. е. газообразного и жидкого) состояния вещества все изобары имеют положительный угловой коэффициент. В области двухфазного состояния вещества, где $c_p = \infty$, изобары проходят параллельно оси

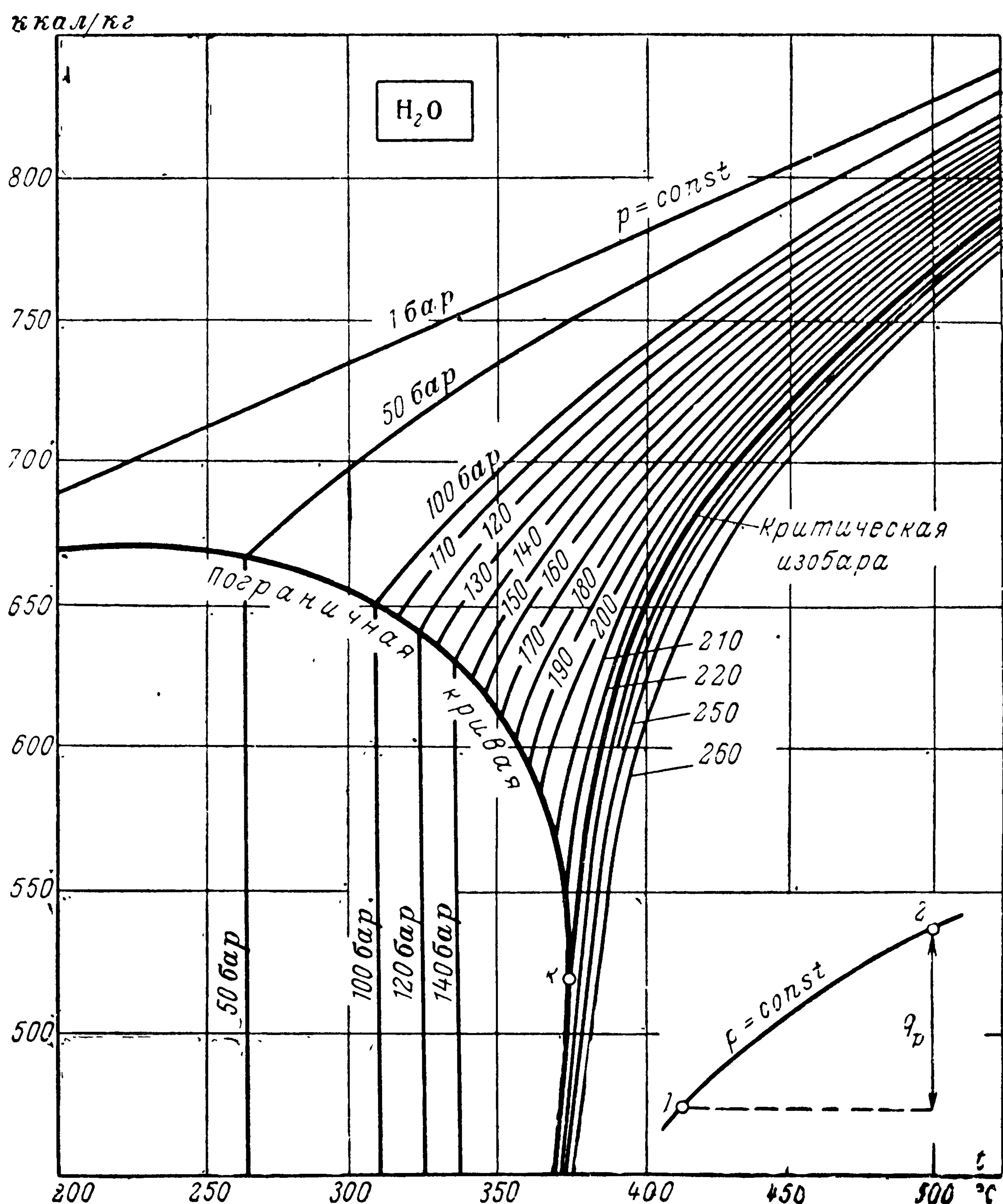


Рис. 4-19.

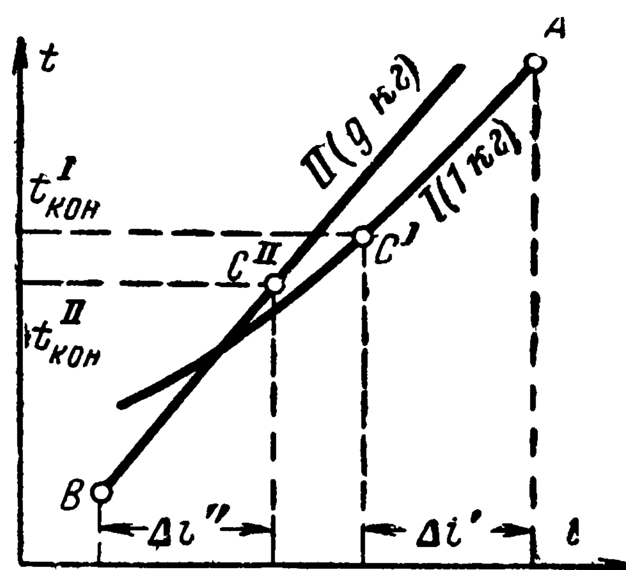


Рис. 4-20.

ординат. Из этого следует, что в критической точке $di_к/dT_к = \infty$, т. е. критическая точка лежит на пограничной кривой справа.

Количество тепла q_p, полученное 1 *кг* тела при изобарическом процессе *1—2*, равное $i_2 - i_1$, измеряется на *i—T* диаграмме длиной перпендикуляра, опущенного из точки *2* данной изобары на параллельную оси прямую, проходящую через точку *1*. В простоте графического определения теплоты изобарического процесса и заключается основное преимущество *i—T* диаграммы.

$i—T$ диаграмма весьма удобна для расчета теплообменных устройств. Пусть, например, имеется теплообменник, в котором теплоносителем, отдающим тепло, является вещество I, а рабочим телом, принимающим тепло, — вещество II. Начальные температуры обоих тел T'_0 и T''_0, а массовые расходы равны G' и G'' *кг* в секунду (рис. 4-20).

Если при течении не производится полезной технической работы, а приращение кинетической энергии равняется нулю и утечек тепла нет, то все тепло, отдаваемое первым веществом, поглощается вторым. Но согласно уравнению (2-57) в этом случае $Q=I—I_0$ и, следовательно,

$$G^{(1)}(i_0^{(1)}-i^{(1)})=G^{(2)}(i^{(2)}-i_0^{(2)}),$$

или, обозначив $G^{(2)}/G^{(1)}$ через g,

$$i_0^{(1)}-i^{(1)}=g(i^{(2)}-i_0^{(2)}).$$

Это уравнение, называемое уравнением теплового баланса, будучи следствием общего уравнения (2-57), сохраняет свою силу и для течения вязких жидкостей, когда давление не постоянно вдоль трубы, а уменьшается в направлении течения.

При помощи уравнения теплового баланса из условия, связывающего конечные температуры теплоносителя и рабочего тела (например, из равенства $T^{(1)}=T^{(2)}+\tau$, где τ — заданная величина), могут быть определены параметры обоих теплоносителей на выходе из теплообменника. Определение конечной температуры особенно удобно производить графически. Проведем для этого линии изменения состояния $T=T(i)$ при течении[1] 1 *кг* вещества I и g *кг* вещества II (рис. 4-20) и найдем на этих кривых точки C' и C'', отстоящие по вертикали на расстоянии τ, а по горизонтали на одинаковых расстояниях от начальных точек A и B.

Так как по построению $i_A^{(1)}-i_{C^I}^{(1)}=g(i_{C^I}^{(2)}-i_B^{(2)})$, то точки C^I и C^{II} изображают состояния веществ I и II на выходе из теплообменника; ордината каждой из этих точек представляет собой искомую конечную температуру.

Расчет упрощается, если вместо i откладывать по одной из осей разность $i_0—i$, т. е. количество тепла q ($q—T$ диаграмма).

4-6. ПРАВИЛО ФАЗ

До сих пор мы имели дело с простейшими гетерогенными системами, состоящими из двух или трех фаз одного и того же вещества. Более общим случаем является тот, когда система состоит из нескольких различных веществ, находящихся в разных фазах; каждое из составляющих систему веществ называется **компонентом**[2].

Примером многокомпонентной газообразной фазы служит смесь нескольких газов, жидкой — раствор нескольких веществ, кристаллической — твердый раствор.

Рассмотрим систему, состоящую из нескольких, а именно f, соприкасающихся фаз, каждая из которых содержит k компонентов. Любая из фаз этой системы характеризуется давлением, температурой и химическими потенциалами всех k компонентов, входящих в состав фазы. Условием равновесия фаз в этом общем случае будет, как и ранее, равенство температур, давлений и химических потенциалов каждого компонента во всех сосуществующих фазах. Обозначим одинаковые для всех фаз температуру и давление через T и $p_{(j)}$, а химический потенциал i-го компонента в j-й фазе через φ_i. Тогда условия равновесия примут вид:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1^{(1)}=\varphi_1^{(2)}=\ldots=\varphi_1^{(f)};\\ \varphi_2^{(1)}=\varphi_2^{(2)}=\ldots=\varphi_2^{(f)};\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\\ \varphi_k^{(1)}=\varphi_k^{(2)}=\ldots=\varphi_k^{(f)}.\end{aligned}\right\}\qquad(4\text{-}36)$$

[1] В случае течения без трения это будут изобары; для течения с трением вид линий $T=T(i)$ определяется совокупностью уравнений течения.

[2] Все определения даются для случая, когда химические реакции между веществами отсутствуют.

Химический потенциал $\varphi_i^{(j)}$ каждого из компонентов зависит от p и T и, вследствие взаимодействия различных компонентов, от массы $m_i^{(j)}$ различных компонентов в данной фазе. Однако так как при изменении массы фазы без изменения состава ее, т. е. при сохранении постоянного соотношения между массами отдельных компонентов, равновесие не нарушается, в действительности химический потенциал $\varphi_i^{(j)}$ является функцией не самих масс компонентов, входящих в состав фазы, но отношения масс их или весовых концентраций $g_i^{(j)}$; число независимых переменных g_i для каждой из фаз есть $n—1$.

Равенства (4-34) дают $k(f—1)$ уравнений, которые содержат $2+f(n—1)$ неизвестных. Так как число неизвестных превосходит число уравнений на $2+f(n—1)—n(f—1)=2+n—f$, то для того чтобы уравнения (4-34) имели решения, необходимо, чтобы число уравнений было во всяком случае не больше числа неизвестных, т. е. чтобы $2+n—f\geqslant 0$, откуда следует:

$$f\leqslant k+2. \quad (4\text{-}37)$$

Это соотношение выражает так называемое правило фаз Гиббса, согласно которому число сосуществующих фаз может превышать число независимых компонентов не больше чем на 2.

Число $z=2+n—f$ иногда называют «числом степеней свободы» системы. Это название становится понятным и оправданным, если рассмотреть следующие примеры. Пусть однокомпонентное вещество находится в состоянии тройной точки. Тогда для него $n=1$, а $f=3$ и, следовательно, $z=0$. Физически это означает, что при произвольном изменении любого из параметров (p или t) система выходит из равновесия, т. е. такая система обладает «нулевой степенью свободы». Легко понять, что для двухфазной однокомпонентной системы $z=1$, а для однофазной однокомпонентной $z=2$.

4-7. ТЕПЛОТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Количество теплоты, поглощаемое (или выделяемое) при равновесном изотермическом переходе 1 *кг* вещества из одной фазы в другую, называется удельной теплотой фазового перехода (превращения). В зависимости от типа фазового перехода различают теплоты испарения (или парообразования) и конденсации, плавления, затвердения и сублимации.

Равновесный изотермический фазовый переход является согласно условиям (4-31) в то же время изобарическим, поэтому удельная теплота фазового перехода может быть определена при помощи одного из следующих двух уравнений:

$$r=i^{(2)}—i^{(1)}; \quad (4\text{-}38)$$

$$r=T(s^{(2)}—s^{(1)}). \quad (4\text{-}39)$$

Следовательно, удельная теплота фазового превращения равна разности удельных энтальпий обеих фаз, а также разности удельных энтропий обеих фаз, помноженной на абсолютную температуру, при которой совершается фазовый переход.

Так как $i=u+pv$, то из уравнения (4-38) следует, что

$$r=u^{(2)}—u^{(1)}+p_s(v^{(2)}—v^{(1)}), \quad (4\text{-}40)$$

т. е. теплота фазового перехода представляет собой сумму двух слагаемых, первое из которых есть разность удельных внутренних энергий

обеих фаз, а второе — отнесенная к 1 *кг* вещества работа увеличения удельного объема вещества от значения $v^{(1)}$ в первой фазе до значения $v^{(2)}$ во второй фазе. Величину $u^{(2)}-u^{(1)}$ называют иногда **внутренней теплотой** фазового перехода.

Внутренняя теплота перехода зависит от сил взаимного притяжения молекул и численно равна работе, которую нужно совершить против сил молекулярного притяжения, чтобы увеличить удельный объем вещества с $v^{(1)}$ до $v^{(2)}$.

На кривой фазового равновесия давление p_s и объемы каждой из фаз $v^{(1)}$, $v^{(2)}$, а также энтальпии их $i^{(1)}$, $i^{(2)}$ и энтропии $s^{(1)}$, $s^{(2)}$ являются функциями температуры T. Поэтому и теплота фазового перехода r является функцией температуры T. Чтобы найти вид этой зависимости, продифференцируем уравнение (4-39) по T: в результате получим:

$$\frac{dr}{dT}=(s^{(2)}-s^{(1)})+T\left(\frac{ds^{(2)}}{dT}-\frac{ds^{(1)}}{dT}\right)=$$

$$=\frac{r}{T}+T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v^{(2)}+\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{(2)}\frac{dv^{(2)}}{dT}-\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v^{(1)}-\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{(1)}\frac{dv^{(1)}}{dT}\right].$$

Но $T(\partial s/\partial T)_v$ есть теплоемкость c_v, а производная $(\partial s/\partial v)_T$, как это видно из уравнений (4-16), равняется $(\partial p/\partial T)v$. Поэтому

$$\frac{dr}{dT}=\frac{r}{T}+(c_v^{(2)}-c_v^{(1)})+T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(2)}\frac{dv^{(2)}}{dT}-\left(\frac{\partial p}{dT}\right)_v^{(1)}\frac{dv^{(1)}}{dT}\right].$$

Выразив теплоемкость c_v через c_p согласно уравнению (3-28), получим также:

$$\frac{dr}{dT}=\frac{r}{T}+(c_p^{(2)}-c_p^{(1)})-T\frac{dp_s}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(2)}-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(1)}\right]. \qquad (4\text{-}41)$$

Индексы (1) и (2) теплоемкостей и частных производных означают, что значения этих величин берутся в точках соответствующих ветвей пограничной кривой (при подходе к ним из области однородного состояния вещества).

Между теплотой испарения жидкости r_{12}, теплотой испарения твердого вещества r_{31} и теплотой плавления r_{32} в тройной точке существует следующее соотношение:

$$r_{32}=r_{31}-r_{12}.$$

Это соотношение получается непосредственно из условия равенства нулю работы, а следовательно, и количества полученного телом тепла при круговом изотермическом процессе.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Фазовые переходы, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла, называются **фазовыми переходами первого рода**. Фазовые переходы первого рода характеризуются скачкообразным изменением ряда свойств вещества. Скачком изменяются при переходе через кривую фазового равновесия объем и энтропия и, как следствие этого, внутренняя энергия, энтальпия и теплоемкость; некоторые из свойств, например изобарный потенциал, при фазовом переходе первого рода скачка не испытывают. К фазовым переходам первого рода относятся испарение и конденсация, плавление и кристаллизация, многие переходы из одной кристаллической модификации в другую.

Кроме фазовых переходов первого рода, существуют фазовые переходы, при которых выделения или поглощения тепла не происходит. Такие фазовые переходы называются **фазовыми переходами второго рода**; для этих переходов $s^{(2)}=s^{(1)}$; $v^{(2)}=v^{(1)}$. При фазовых переходах второго рода скачкообразные изменения объема энтропии и, соответственно, внутренней энергии и энтальпии не имеют места; зато теплоемкости и коэффициенты теплового расширения в точке перехода изменяются скачком. Фазовые переходы второго рода наблюдаются обычно в кристаллах

и состоят в изменении при определенной температуре степени симметрии кристалла — переходе к более высокой симметрии. Кроме кристаллов, фазовый переход второго рода имеет место в жидком гелии вблизи абсолютного нуля температуры. Фазовым переходом второго рода являются также переход железа в парамагнитное состояние в точке Кюри и переход металлов при низких температурах в сверхпроводящее состояние. Других фазовых переходов, кроме переходов первого и второго рода, не существует.

Эренфест ввел понятие фазового перехода n-го рода, определяемого следующим условием в точке фазового перехода:

$$\left(\frac{\partial^n \varphi^{(1)}}{\partial T^n}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^n \varphi^{(2)}}{\partial T^n}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial^n \varphi^{(1)}}{\partial p^n}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^n \varphi^{(2)}}{\partial p^n}\right)_T.$$

При этом все производные более низкого порядка равны друг другу.

Условию Эренфеста удовлетворяют все фазовые переходы первого рода, а также фазовый переход второго рода в сверхпроводниках. Другие фазовые переходы не удовлетворяют этому условию; это связано с тем, что для некоторых из этих переходов (в частности для фазового перехода в ферромагнетиках в точке Кюри, фазового перехода, связанного с упорядочением в бинарных сплавах, λ-перехода в жидком гелии) теплоемкость, а следовательно, и вторая производная $\partial^2\varphi/\partial p^2$ в точке фазового перехода обращаются в бесконечность по логарифмическому закону, вследствие чего все производные от φ по T, начиная с третьей, обращаются в бесконечность. Это означает, что поведение системы в этом случае не характеризуется значениями производных $\partial^n\varphi/\partial T^n$ (поскольку они не существуют) и схема Эренфеста непригодна для общей классификации фазовых переходов.

4-8. ФОРМУЛА КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Как было показано в § 4-4, давление двух находящихся в равновесии фаз является функцией температуры. Чтобы установить эту зависимость, воспользуемся условием (4-32) равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T).$$

Продифференцировав его по T, получим:

$$\left(\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{d\varphi^{(1)}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi^{(2)}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \varphi^{(2)}}{\partial T}\right)_p.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s; \quad \left(\frac{d\varphi}{\partial p}\right)_T = v,$$

то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}.$$

Но

$$s^{(2)} - s^{(1)} = \frac{r}{T},$$

поэтому

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\,(v^{(2)} - v^{(1)})}. \qquad (4\text{-}42)$$

Уравнение (4-42) называется **формулой Клапейрона — Клаузиуса**. Входящая в эту формулу величина dp/dT представляет собой производную от давления по температуре, взятую по кривой фазового равновесия, т. е. равняется dp_s/dT. Формула Клапейрона—Клаузиуса определяет изменение давления вдоль кривой равновесия фаз, или, что то же самое, зависимость равновесного давления обеих фаз от температуры.

Формула Клапейрона — Клаузиуса может быть получена также из рассмотрения цикла, в котором составляющими изотермическими участками являются процессы перехода вещества из одной фазы в другую.

Для определенности представим себе, что с некоторым количеством вещества G совершается очень узкий цикл $abcd$ (рис. 4-21), в котором вещество в точке a, соответствующей давлению p и температуре T, испытывает фазовое превращение, т. е. переходит в точку b по пути ab, затем вдоль правой ветви bc кривой фазового равновесия переходит в точку c с давлением $p-dp$ и температурой $T-dT$, снова претерпевает фазовое превращение cd и затем по левой ветви кривой фазового равновесия переходит в исходную точку a. Вследствие «узости» цикла, т. е. малой величины dp, к. п. д. цикла $abcd$ не отличается от к. п. д. цикла Карно между теми же температурами и равняется dT/T. Но работа цикла $abcd$, равная его площади, составляет $G(v^{(2)}-v^{(1)})dp$, а количество подведенного тепла равняется теплу, сообщенному веществу на

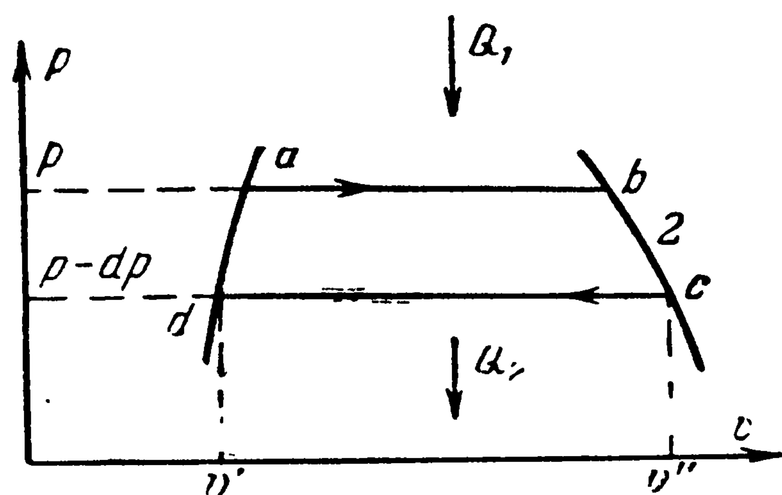


Рис. 4-21.

пути ab, т. е. при фазовом превращении его; поэтому $Q_1=rdG$. Так как dL/dQ_1 должно быть равно dT/T, то

$$\frac{(v^{(2)}-v^{(1)})\,dp}{r}=\frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT}=\frac{r}{T\,(v^{(2)}-v^{(1)})}.$$

При переходе из кристаллического или жидкого состояния в газообразное объем увеличивается, причем теплота испарения r есть существенно положительная величина; поэтому согласно (4-42) $dp/dT>0$, т. е. давление насыщенного пара над твердым телом или жидкостью возрастает при увеличении температуры.

При равновесии твердой и жидкой фаз производная dp/dT на кривой равновесия может быть как положительной, так и отрицательной. Поскольку r всегда больше нуля, то знак производной dp/dT будет зависеть от знака разности объемов $v^{ж}-v^{т}$ жидкой и твердой фаз; если $v^{(ж)}>v^{(т)}$, то $dp/dT>0$; при $v^{(ж)}<v^{(т)}$ $dp/dT<0$.

Для большинства веществ $v^{(ж)}>v^{(т)}$ и $dp/dT>0$, т. е. температура плавления при увеличении давления повышается. Однако для некоторых веществ имеются исключения. Так, например, удельный объем жидкой воды меньше удельного объема льда и $dp/dT<0$, т. е. увеличение давления вызывает уменьшение температуры плавления льда. Эта аномалия воды имеет, как известно, огромное практическое значение. Кроме воды, такая же аномалия обнаруживается у висмута и галлия.

Разность объемов жидкой и твердой фаз $v^{(ж)}-v^{(т)}$ для всех веществ весьма незначительна; поэтому производная dp/dT имеет обычно весьма большую величину и кривая фазового равновесия «твердое тело — жидкость» проходит почти перпендикулярно оси температур.

4-9. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ НЕОДИНАКОВЫХ ДАВЛЕНИЯХ ФАЗ

В § 4-4 были рассмотрены условия равновесия двух соприкасающихся фаз, относительно которых предполагалось, что граница раздела фаз свободна от действия каких-либо внешних сил. В этом случае на границе раздела действуют лишь силы давления самих фаз, вследствие чего условия равновесия приводят к требованию равенства давлений, температур и химических потенциалов обеих фаз.

Предположим теперь, что на границе раздела, кроме сил давления, действуют и другие силы. Как и ранее, для равновесия системы необходимо, чтобы имели место: 1) механическое равновесие, заключающееся в том, что сумма всех сил, действующих на поверхности раздела фаз, равна нулю; 2) тепловое равновесие системы, т. е. равенство температур обеих фаз; 3) химическое равновесие, т. е. равенство химических потенциалов обеих фаз[1]. Следовательно, условия равновесия фаз в рассматриваемом случае будут иметь вид:

$$\left.\begin{aligned} p^{(1)} - p^{(2)} + p = 0;\ T^{(1)} = T^{(2)}; \\ \varphi^{(1)}(p^{(1)},\ T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)},\ T), \end{aligned}\right\} \tag{4-43}$$

где $p^{(1)}$, $p^{(2)}$ — давления первой и второй фаз,

а p — давление на границе раздела фаз, обусловленное наличием внешних сил.

Предположим, что условия равновесия фаз изменились, т. е. давления и температуры фаз стали вместо $p_1^{(1)}$, $p_1^{(2)}$, T_1 равными $p_2^{(1)}$, $p_2^{(2)}$, T_2. При помощи третьего из условий (4-43) можно установить зависимость между изменениями параметров при смещении равновесия. Продифференцировав его и проделав преобразования, аналогичные тем, которые были сделаны при выводе формулы Клапейрона — Клаузиуса, получим:

$$\frac{r}{T}\,dT = v^{(2)}\,dp^{(2)} - v^{(1)}\,dp^{(1)}. \tag{4-44}$$

Здесь r, $v^{(1)}$, $v^{(2)}$ — значения этих величин в начальном состоянии.

Уравнение (4-44) является обобщением формулы Клапейрона — Клаузиуса для случая неодинаковых давлений равновесно сосуществующих фаз. Это уравнение находит применение для исследования фазовых переходов, например плавления, при добавочном внешнем давлении на одну из фаз.

4-10. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В предыдущих параграфах предполагалось, что внутренняя энергия термодинамической системы, а следовательно, и все термодинамические потенциалы обусловлены только объемными эффектами; поверхностными же эффектами (т. е. поверхностной энергией, сосредоточенной на поверхности раздела разнородных тел или фаз) пренебрегали. На самом же деле в довольно большом числе случаев оказывается необходимым учитывать поверхностную энергию на границе раздела каждой из кристаллических, жидких и газообразных фаз, в частности прини-

[1] При этом предполагается, что выражение для изобарного потенциала (и других характеристических функций) не меняется от того, что на границе раздела действуют внешние силы.

мать во внимание поверхностное натяжение и связанные с ним капиллярные силы.

Состояние термодинамической системы при наличии поверхностного натяжения будет определяться значениями температуры T, объема системы V (или давления ее p) и площади Ω поверхности раздела фаз.

Капиллярные силы, или силы поверхностного натяжения, возникают, как известно, в тонком поверхностном слое на границе раздела фаз (этот слой называется также капиллярным слоем) благодаря взаимному притяжению молекул. Силы поверхностного натяжения стремятся сократить капиллярный слой, т. е. уменьшить поверхность раздела фаз.

Вследствие наличия поверхностного натяжения на всякой искривленной поверхности раздела фаз появляются дополнительные нормальные силы, величина которых, отнесенная к единице поверхности, называется капиллярным или поверхностным давлением.

Капиллярное давление равно:

$$p_\sigma = \sigma\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right), \qquad (4\text{-}45)$$

где ρ_1, ρ_2 — главные радиусы кривизны поверхности в данной точке, а σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Формула (4-45) называется формулой Лапласа.

В случае сферической поверхности раздела фаз

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{\rho}.$$

Радиус кривизны считается положительным в случае вогнутой поверхности более плотной фазы и отрицательным при выпуклой поверхности ее.

Коэффициент поверхностного натяжения σ *н/м* характеризует величину сил поверхностного натяжения на поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз и поэтому является функцией только одной переменной, например температуры.

Условие механического равновесия на искривленной поверхности раздела фаз при наличии сил поверхностного натяжения имеет вид:

$$p^{(2)} - p^{(1)} = \sigma\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right), \qquad (4\text{-}46)$$

т. е. разность давлений более плотной и менее плотной фаз должна быть равна капиллярному давлению.

Наличие поверхностного натяжения приводит к искривлению поверхности жидкости при соприкосновении трех тел — твердого тела, жидкости и газа.

Пусть область *II* на рис. 4-22 занята газом, область *I* — жидкостью, а область *III* — твердым телом. Все три тела граничат по некоторой линии, перпендикулярной плоскости чертежа. К этой линии приложены три силы поверхностного натяжения, обусловленные взаимодействием первого и второго, второго и третьего и первого и третьего тел и равные соответственно σ_{12}, σ_{23} и σ_{13}. Каждая из этих сил направлена внутрь поверхности раздела между соответствующими двумя телами. В состоянии разновесия равнодействующая всех трех сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твердого тела, т. е.

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12}\cos\theta. \qquad (4\text{-}47)$$

Угол θ между поверхностью жидкости и поверхностью твердого тела называется краевым углом.

Из уравнения (4-47) следует, что если $\sigma_{23} > \sigma_{13}$, т. е. если поверхностное натяжение между газом и твердым телом больше, чем между твердым телом и жидкостью, то краевой угол θ острый; в этом случае жидкость частично смачивает твердую поверхность.

При $\sigma_{23} < \sigma_{13}$ краевой угол θ тупой, т. е. жидкость не смачивает твердую поверхность.

При полном смачивании твердого тела, когда $\theta = 0$, жидкость безгранично растекается по поверхности твердого тела. В этом случае равновесие между тремя соприкасающимися телами никогда не устанавливается, а уравнение (4-47) не удовлетворяется.

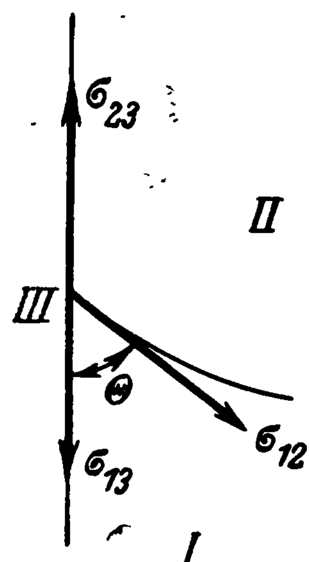


Рис. 4-22.

Равным образом не устанавливается равновесие и в случае абсолютно не смачивающих твердое тело жидкостей, т. е. при $\theta = 180°$. В этом случае на поверхности твердого тела образуется тонкая пленка адсорбированного газа.

Характеристические функции системы, т. е. внутренняя энергия U, свободная энергия F, энтропия S и изобарный потенциал Φ при наличии поверхностного натяжения могут быть представлены в виде суммы двух членов, первый из которых зависит от объемных эффектов и представляет собой известные из предыдущего выражения для U, F, S, Φ, а второй описывает зависимость U, F, S, Φ от поверхностных явлений, т. е. от коэффициента поверхностного натяжения и площади Ω поверхности раздела фаз.

Аналитическое выражение для характеристических функций, например F, можно получить на основании следующих соображений. Чтобы изменить величину поверхности раздела фаз на $d\Omega$ при неизменных температуре и объеме жидкой фазы, нужно затратить полезную внешнюю работу, минимальное значение которой равняется $\sigma d\Omega$. Но согласно (4-14) минимальная работа, затрачиваемая внешним объектом, равная максимальной полезной внешней работе при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, составляет dF, поэтому

$$dF_{T,V} = \sigma d\Omega.$$

Проинтегрировав это соотношение, получим:

$$F = F(T,\ V) + \sigma\Omega. \tag{4-48}$$

Так как $S = -(dF/dT)_V$, то из (4-48) находим:

$$S = S(T,\ V) - \frac{d\sigma}{dT}\Omega. \tag{4-49}$$

Соответственно

$$U = U(T,\ V) + \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)\Omega; \tag{4-50}$$

$$\Phi = \Phi(p,\ T) + \sigma\Omega. \tag{4-51}$$

Уместно отметить здесь, что формула (4-46) для разности давлений соприкасающихся фаз может трактоваться как следствие общего выражения для свободной энергии системы. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим сферическую жидкую каплю радиусом ρ, находящуюся в равновесии со своим паром. В этом случае

$$\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} = \frac{2}{\rho};$$

$$\Omega = 4\pi\rho^2;\ V^{(1)} = \frac{4}{3}\pi\rho^3;\ \frac{d\Omega}{dV^{(1)}} = \frac{2}{\rho}.$$

Продифференцировав общее выражение для F по $V^{(1)}$ при $T = \text{const}$, получим:

$$\left(\frac{dF}{\partial V^{(1)}}\right)_T = \left(\frac{\partial F(V^{(1)},\ T)}{\partial V^{(1)}}\right)_T + \sigma \frac{2}{\rho}.$$

Так как согласно (4-15) — $\left(\frac{\partial F(V^{(1)},\ T)}{\partial V^{(1)}}\right)_T$ — собственное давление $p^{(1)}$ жидкой фазы, а — $\left(\frac{\partial F}{\partial V^{(1)}}\right)_T$ — внешнее давление на каплю, т. е. давление $p^{(2)}$ окружающего пара, то

$$p^{(2)} - p^{(1)} = \frac{2\sigma}{\rho},$$

что полностью совпадает с (4-46).

Рассмотренный пример показывает, что с помощью общего выражения для характеристических функций могут быть описаны все происходящие в данной термодинамической системе процессы и явления.

4-11. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Воспользовавшись аналитическими выражениями любой из характеристических функций $U(V,\ S)$, $I(p,\ S)$, $S(V,\ U)$, $F(T,\ V)$, $\Phi(p,\ T)$, можно при помощи математических операций типа

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right);$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x};$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

составить уравнения из производных характеристических функций. Полученные таким путем уравнения называются *дифференциальными уравнениями термодинамики в частных производных*. Так как производные характеристических функций определяют физические свойства вещества, то дифференциальные уравнения термодинамики выражают количественные связи между различными физическими свойствами вещества, вытекающие из первого и второго начал термодинамики.

Состояние однокомпонентной (как однофазной, так и двухфазной) системы определяется двумя независимыми параметрами. С помощью первого и второго начал термодинамики любую частную производную первого порядка от характеристических функций и параметров состояния (или говоря более общо, от термодинамических параметров состояния) можно выразить через три другие частные производные первого порядка. Соотношения между несколькими из четырех возможных частных производных первого порядка и составляют в основном совокупность дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных, или термодинамических соотношений. Число всевозможных термодинамических соотношений составляет около 10^{11}, т. е. огромно. Поэтому обычно ограничиваются теми соотношениями, которые применяются наиболее часто.

Совокупность дифференциальных уравнений термодинамики представляет собой рабочий аппарат, при помощи которого производится

анализ различных конкретных задач термодинамики, например: установление зависимости между термическими и калорическими величинами, вычисление температурного эффекта процессов и т. д.

На практике из всех возможных параметров состояния наиболее часто в качестве независимых применяются параметры p, T и v, поскольку они могут быть непосредственно измерены на опыте.

Для характеристики состояния однокомпонентных двухфазных систем обычно используются также параметры x, V и x, T; равновесное состояние подобной двухфазной системы может определяться параметрами p, V (но не p и T, которые в этом случае не являются независимыми).

В связи с применением различных независимых переменных возникает необходимость преобразовывать производные термодинамических величин от одних переменных к другим. Ниже приводятся выражения основных дифференциальных уравнений применительно к системам, состояние которых определяется двумя независимыми параметрами в переменных T, V; p, T; x, T.

НЕЗАВИСИМЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ V и T

Одним из важнейших соотношений является третье из уравнений Максвелла (4-16):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{4-52}$$

полученное выше несколько иным путем [см. формулу (3-33)].

Продифференцировав выражение $F = U - TS$ по V при $T = \text{const}$, получим:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

откуда при помощи уравнений (4-15) и (4-16) найдем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{4-53}$$

Продифференцировав по V при $T = \text{const}$ выражение $I = U + pV$, получим:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[p + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right],$$

что на основании уравнений (4-52) и (4-53) дает:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{4-54}$$

Аналогично для производной $(\partial I/\partial T)_V$ имеем:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{4-55}$$

Найдем теперь выражение для производной $(\partial C_V/\partial V)_T$. Для этого продифференцируем по V при $T = \text{const}$ уравнение (3-25); в результате

получим:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial V}.$$

При помощи уравнения (4-52) найдем отсюда:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \qquad (4\text{-}56)$$

Уравнения (4-53)—(4-56), а также последующие уравнения (4-60)—(4-64) связывают калорические и термические величины и широко применяются для вычисления термических свойств вещества по результатам измерений калорических величин, а также для анализа изотермических процессов.

Преобразуем теперь к независимым переменным T и V величины $(\partial T/\partial V)_S$ и $(\partial T/\partial V)_U$.

Частная производная $(\partial T/\partial V)_S$ выражается через частные производные $(\partial S/\partial V)_T$ и $(\partial S/\partial T)_V$ следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}.$$

Воспользовавшись уравнениями (4-52) и (3-25), получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (4\text{-}57)$$

Аналогично на основании уравнения (3-23) получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V}. \qquad (4\text{-}58)$$

Воспользовавшись уравнениями (4-54) и (4-55), из тождества

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_I = -\frac{\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V}$$

найдем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}.(-) \qquad (4\text{-}59)$$

НЕЗАВИСИМЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ p и T

Воспользуемся четвертым из группы (4-16) уравнений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}60)$$

Из выражения $\Phi = U + pV - TS$ после дифференцирования его по p при $T = \text{const}$ найдем:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Подставив сюда значение $(\partial\Phi/\partial p)_T = V$, что следует из (4-15), а затем значение $(\partial S/\partial p)_T$ из уравнения (4-60), после преобразования получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \qquad (4\text{-}61)$$

Продифференцировав выражение для Φ по T при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S$$

и воспользовавшись уравнениями (4-15), получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}62)$$

Продифференцировав по p при $T = \text{const}$ выражение $I = U + pV$ и воспользовавшись (4-61), найдем:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}63)$$

Производная $(\partial C_p/\partial p)_T$ согласно (3-26) равна:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}\right).$$

На основании уравнения (4-60) найдем отсюда:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \qquad (4\text{-}64)$$

Уравнение (4-64) широко используется для определения зависимости V от T по результатам измерения теплоемкости C_p и наоборот.

Из уравнений (3-28) и (3-30), учитывая, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

найдем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2. \qquad (4\text{-}65)$$

Преобразуем теперь к независимым переменным p, T производные $(\partial T/\partial p)_S$ и $(\partial T/\partial p)_I$. Производная

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}.$$

Воспользовавшись уравнением (4-60), приведем это выражение к следующему окончательному виду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}66)$$

Аналогично на основании уравнения (3-24) и соотношения $C_p = (\partial I/\partial T)_p$ производная

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]. \qquad (4\text{-}67)$$

НЕЗАВИСИМЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ x и T

Основные термодинамические соотношения для двухфазной системы получаются из условия аддитивности величин V, I, U, S, F, Φ и соотношений в переменных V и T.

Найдем вначале различные частные производные первого порядка от x. При этом все зависимости будем находить по отношению к удельным величинам (v, i, u, s), так как чаще всего приходится иметь дело

именно с ними, когда при расчетах пользуются таблицами термодинамических свойств вещества.

Удельный объем системы вследствие аддитивности его равен:

$$v=v'(1-x)+v''x.$$

Продифференцировав это выражение по v при $T=\mathrm{const}$, получим (учитывая, что v' и v'' — функции T):

$$1=(v''-v')\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T,$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T=\frac{1}{v''-v'}. \tag{4-68}$$

Производная $(\partial x/\partial T)_v$ определяется путем дифференцирования выражения для v по T при $v=\mathrm{const}$:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v=-\frac{\frac{dv'}{dT}(1-x)+\frac{dv''}{dT}x}{v''-v'}.$$

Заменив $\frac{dv}{dT}$ через $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}$, получим окончательно:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v=-\frac{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{\partial T}\right]^{(\text{ж})}(1-x)+\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}\right]^{(\text{г})}x}{v''-v'}. \tag{4-69}$$

Индексы «г» и «ж» означают, что значения соответствующих частных производных берутся на кривой фазового равновесия при подходе к ней из области однородного состояния — газообразного или жидкого.

Рассмотрим теперь теплоемкость $c_v^{(\text{дф})}$ двухфазной системы, равную по определению $(\partial u/\partial T)_v$.

Из условий аддитивности

$$u=u'(1-x)+u''x;$$

$$v=v'(1-x)+v''x$$

находим:

$$c_v^{(\text{дф})}=\left[\frac{du'}{\partial T}-\frac{u''-u'}{v''-v'}\cdot\frac{dv'}{dT}\right](1-x)+\left[\frac{du''}{dT}-\frac{u''-u'}{v''-v'}\cdot\frac{dv''}{dT}\right]x.$$

Учитывая, что на кривой фазового равновесия

$$\frac{du}{dT}=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\frac{dv}{dT},$$

причем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v=c_v;\quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T=-p+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

а на основании уравнения Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT}=\frac{u''-u'+p(v''-v')}{T(v''-v')},$$

получим окончательно:

$$c_v^{(\text{дф})}=\left[c_v+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-\left(\frac{dp}{dT}\right)\frac{dv}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x)+$$
$$+\left[c_v+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-\left(\frac{dp}{dT}\right)\frac{dv}{dT}\right]^{(\text{г})}x. \tag{4-70}$$

Если выразить c_v согласно (3-29) через c_p, а dv/dT через $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}$ и учесть, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$, получим также:

$$c_v^{(\text{дф})} = \left[c_p - 2T\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]^{(\text{ж})}(1-x) + \left[c_p - 2T\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]^{(\text{г})}x. \qquad (4\text{-}71)$$

Определим теперь значение производной $(\partial x/\partial T)_s$. Для этого продифференцируем выражение для s

$$s = s'(1-x) + s''x$$

по T при $s = \text{const}$. В результате $\left[\text{учитывая, что } \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]$, получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s = -\frac{\frac{ds'}{dT}(1-x) + \frac{ds''}{dT}x}{s''-s'} = -\frac{\left[\frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x) + \left[\frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}\right]^{(\text{г})}x}{s''-s'}.$$

К выражению, стоящему в квадратных скобках, прибавим и отнимем от него величину $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{dp}{dT}\right)\frac{dv}{dT}$. После несложных преобразований с учетом выражения (4-70) для $c_v^{(\text{дф})}$ получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s = -\frac{\frac{c_v^{(\text{дф})}}{T} + \frac{dp}{dT}\left\{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(\text{ж})} \times (1-x) + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(\text{г})} x\right\}}{s''-s'},$$

или окончательно, имея в виду, что $s'' - s'$ равняется по уравнению Клапейрона—Клаузиуса $(v''-v')\frac{dp}{dT}$,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s = -\frac{\frac{c_v^{(\text{дф})}}{T}\cdot\frac{dT}{dp} + \left\{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x) + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(\text{г})} x\right\}}{v''-v'}. \qquad (4\text{-}72)$$

С помощью выражения (4-72) нетрудно вычислить производную $(\partial x/\partial v)_s$. Действительно,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s.$$

На основании (4-57)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Но в двухфазной области

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{dp}{dT},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s \frac{T}{c_v}\cdot\frac{dp}{dT},$$

или согласно (4-72)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_s =$$

$$= \frac{1+\frac{T}{c_v^{(\text{дф})}}\cdot\frac{dp}{dT}\left\{\left[\left(\frac{\partial v}{dT}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x)+\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}\right]^{(\text{г})}x\right\}}{v''-v'}. \tag{4-73}$$

Найдем в заключение значения производных $(\partial x/\partial T)_u$ и $(\partial x/\partial T)_i$.

Продифференцировав по T при $u=\text{const}$ выражение для внутренней энергии

$$u = u'(1-x)+u''x,$$

получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_u = -\frac{\frac{du'}{dT}(1-x)+\frac{du''}{dT}x}{u''-u'} =$$

$$= -\frac{\left[c_v+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\frac{dv}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x)+\left[c_v+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\frac{dv}{dT}\right]^{(\text{г})}x}{u''-u'}.$$

Подставив вместо $(\partial u/\partial v)_T$ согласно (3-23) $-p+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, а вместо dv/dT значение его $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}$ и прибавив и отняв от выражения в квадратных скобках величину $T\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv}{dT}$, после несложных преобразований на основании (4-70) и замены $u''-u'$ через $\frac{dp}{dT}(v''-v')-p$ получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_u = \frac{\frac{c_v^{(\text{дф})}}{p-T\frac{dp}{dT}}-\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x)-\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}\right]^{(\text{г})}x}{v''-v'}. \tag{4-74}$$

Чтобы найти $(\partial x/\partial T)_i$, воспользуемся общим выражением для i:

$$i = i'(1-x)+i''x.$$

Продифференцировав его по T при $i=\text{const}$, получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_i = -\frac{\frac{di'}{dT}(1-x)+\frac{di''}{dT}x}{i''-i'}.$$

Производная $\frac{di}{dT}=\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_v+\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T\frac{dv}{dT}$, причем $(\partial i/\partial T)_v$ согласно (4-55) равняется $c_v+v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, а $(\partial i/\partial v)_T$ согласно (4-54) равняется $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v+$ $+v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_i = -\frac{\left[c_v+v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\frac{dv}{dT}+v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\frac{dv}{dT}\right]^{(\text{ж})}(1-x)+\left[c_v+v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\frac{dv}{dT}+v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\frac{dv}{dT}\right]^{(\text{г})}x}{i''-i'}.$$

К выражениям, стоящим в квадратных скобках, прибавим и вычтем из них величину $\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv}{dT}$ и перегруппируем члены $\left[\text{учитывая, что } v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} \text{ равняется } v\frac{dp}{dT}\right]$, а также заменим $i'' - i'$ через $T\frac{dp}{dT}\times (v'' - v')$; тогда на основании уравнения (4-70) для $c_v^{(\text{дф})}$ получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left\{\frac{c_v^{(\text{дф})} + v\frac{dp}{dT}}{T\frac{dp}{dT}} + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]\right\}^{(\text{ж})}(1-x) + \left\{\frac{c_v^{(\text{дф})} + v\frac{dp}{dT}}{T\frac{dp}{dT}} + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]\right\}^{(\text{г})} x}{v'' - v'}. \quad (4\text{-}75)$$

Значение приведенных термодинамических соотношений состоит в том, что они определяют свойства двухфазной системы через свойства вещества на кривой равновесия двух фаз, в частности связывают свойства вещества в двухфазной области со свойствами вещества на границе однородного состояния.

4-12. ПРИНЦИП СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

Исследование состояний устойчивого равновесия тел, каждое из которых определяется экстремумом соответствующей данным условиям характеристической функции, указывает на существование следующего совершенно общего правила: **под воздействием внешних сил, выводящих термодинамическую систему из равновесия, в ней развиваются такие процессы, которые всегда стремятся ослабить результаты внешнего воздействия.** Это правило носит название **принципа смещения равновесия** Ле-Шателье — Брауна.

Принцип смещения равновесия имеет более ограниченное значение, чем второе начало термодинамики, поскольку он указывает лишь направление изменения в равновесной системе под воздействием внешних сил, тогда как на основе второго начала термодинамики можно определить не только направление, но и саму величину изменения. Принцип смещения равновесия основывается на устойчивости исходного состояния равновесия и поэтому применим не к любым системам и не ко всем возможным внешним воздействиям, а только к тем случаям, когда налицо определенная степень устойчивости начального состояния. Тем не менее принцип смещения равновесия представляет самостоятельный интерес, поскольку с его помощью без каких-либо дополнительных данных, как это требуется для применения второго начала термодинамики, удается сразу качественно указать направление изменения состояния системы.

Проиллюстрируем применение принципа смещения равновесия на примере соотношения теплоемкостей c_p и c_v. Если тело нагревается при постоянном давлении и ему сообщается количество тепла, которого было бы достаточно для повышения температуры тела на 1 *град* при постоянном объеме, то при возможности изменения объема тело согласно принципу смещения равновесия будет расширяться при нагревании так, чтобы уменьшилась степень нагрева, в результате чего его температура повысится не на 1 *град*, а меньше. Из этого следует, что теплоемкость c_p всегда больше теплоемкости c_v. Таким образом, превышение величины c_p над c_v будет наблюдаться как для тел, у которых объем с повышением температуры при постоянном давлении увеличивается, так и для тел с уменьшением объема при повышении температуры в тех же условиях.

Другим очевидным следствием принципа смещения равновесия являются неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0; \; C_V > 0,$$

выражающие условия устойчивости однородного тела. Действительно, согласно принципу смещения равновесия, состояние тела при повышении внешнего давления или сообщении ему извне от некоторого тела более высокой температуры тепла должно изменяться так, чтобы ослабилось внешнее воздействие, т. е. сопровождаться повышением давления тела за счет уменьшения объема и повышением температуры тела, откуда и следуют оба неравенства. Так как при быстром внешнем воздействии, например при внезапном сжатии тела, процесс в первый момент времени практически будет являться адиабатическим, то в соответствии со сказанным выше и производная $(dp/dV)_S$ должна иметь отрицательный знак.

Пользуясь принципом смещения равновесия, можно определить, как должна изменяться температура тела при адиабатическом сжатии его. Согласно принципу смещения равновесия при адиабатическом сжатии тела температура будет изменяться таким образом, чтобы препятствовать сжатию его. Но у большинства тел объем при нагревании увеличивается, поэтому ослабление адиабатического сжатия будет достигаться в том случае, если температура возрастет. Таким образом, все тела, которые при нагревании расширяются, в случае адиабатического сжатия нагреваются, а у тел, которые при нагревании сжимаются (например, вода при 0 и 4° С), адиабатическое сжатие будет сопровождаться их охлаждением.

Из принципа смещения равновесия непосредственно вытекает положительный знак теплоты испарения r (и плавления) и производной dp_s/dT_s от давления насыщенного пара над жидкостью по температуре.

В самом деле, согласно принципу смещения равновесия при нагревании тела с ним всегда происходит такой процесс, который стремится уменьшить это нагревание. Поэтому если фазовый переход происходит при нагревании, как это имеет место при испарении и плавлении, то развиваются процессы, стремящиеся уменьшить нагревание, т. е. поглотить тепло, откуда и следует, что теплота испарения и плавления будет иметь положительный знак.

Чтобы показать, что величина dp_s/dT_s всегда положительна, предположим, что произошло повышение давления паровой фазы. Тогда согласно принципу смещения равновесия должны возникнуть процессы, способствующие уменьшению объема, занимаемого жидкостью и паром. Так как объем жидкости меньше объема пара, то уменьшение объема всей двухфазной системы будет происходить за счет конденсации пара в жидкость. Таким образом, повышение давления вызывает переход паровой фазы в жидкую, в результате чего за счет выделяющейся при конденсации пара теплоты r температура жидкости и пара увеличится, т. е. $dT>0$ и, следовательно, dp_s/dT_s будет иметь положительный знак. Температура кипения жидкости, таким образом, всегда возрастает с давлением.

Как видно из сказанного, знак dp_s/dT_s определяется в конечном счете соотношением между удельными объемами обеих фаз. Если удельный объем начальной, т. е. претерпевающей при нагревании фазовое превращение, фазы меньше объема образующейся фазы, то $dp_s/dT_s>0$. Наоборот, если объем исходной фазы больше объема образующейся фазы, то $dp_s/dT_s<0$. Поэтому при фазовом переходе твердое тело — жидкость возможны случаи, когда $dp_s/dT_s<0$, как это имеет место, например, у воды.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

5-1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Основная задача термодинамического исследования состоит в анализе свойств тел в состоянии равновесия, а также тех процессов, которые происходят с телами вследствие внешнего энергетического воздействия. Подлежащими определению величинами являются конечное состояние тела, достигаемое в результате процесса, произведенная работа и количество переданного в процессе тепла.

Термодинамическое исследование основывается на первом и втором началах термодинамики, из которых математическим путем выводятся относящиеся к рассматриваемому явлению закономерности. Эти частные закономерности столь же достоверны, как и сами фундаментальные законы, положенные в основу термодинамики. Если учесть, что термодинамический метод может применяться к самым разнообразным

явлениям, то станут вполне очевидными как сила, так и общность, которыми обладает этот метод.

Исходя из данных о действительном механизме процесса, всегда можно схематизировать каждый из реальных процессов так, чтобы сделать возможным его полный термодинамический анализ. Важно отметить, что для вычислений работы и количества тепла, составляющих главное приложение технической термодинамики, не обязательно знать все особенности кинетики реального процесса. Вполне достаточно, чтобы наряду с внешними условиями, в которых протекает процесс, были известны конечные и, само собой разумеется, начальные состояния всех участвующих в процессе тел.

Функции состояния U, I, S, F, Φ, $Э$, частные производные которых, как было показано в § 4-1, определяют физические свойства тел, позволяют проводить термодинамическое исследование любых как обратимых, так и необратимых процессов. Использование дифференциальных уравнений термодинамики, связывающих частные производные функций состояния с термическими параметрами и их производными, весьма упрощает это исследование.

Анализ обратимых процессов представляет собой сравнительно простую задачу. Заметим, что изменение состояния тела в любом обратимом процессе, а также производимые в результате процесса работа и количество переданного тепла вполне определяются, если известна одна из характеристических функций тела или, что эквивалентно, уравнение состояния и теплоемкость тела C_V (либо C_p).

Что касается анализа необратимых процессов, то необходимо иметь в виду следующее. Изменение любой функции состояния в результате необратимого процесса может быть найдено из рассмотрения воображаемого обратимого перехода из начального состояния *1* в конечное состояние *2*, достигаемое в данном необратимом процессе. Если воображаемый обратимый переход выбран так, что во всех точках его сохраняется основное условие, характеризующее рассматриваемый необратимый процесс (например, условие $U=\text{const}$, $I=\text{const}$ или в общем виде $X=\text{const}$), то для анализа могут использоваться те из дифференциальных уравнений термодинамики, которые отвечают указанному основному условию.

В отличие от обратимых процессов при анализе необратимых процессов по известному аналитическому выражению одной из характеристических функций тела или уравнению состояния данного тела и зависимости для теплоемкости C_V или C_p могут быть определены не сама произведенная работа L' или L и поглощенное тепло Q, а лишь разность $L-Q$ или $L'-Q$, равная согласно (2-8) и (2-9) убыли энтальпии или внутренней энергии тела. Только если Q или L' равняются нулю, как это имеет место в адиабатическом и предельно необратимом процессах, отсюда может быть найдено также значение L или Q. В самом общем случае для раздельного определения Q и L или L' нужно знать характеристические функции как самого тела, так и окружающей среды и их изменение в рассматриваемом необратимом процессе.

Применение термодинамических потенциалов U, I, F, Φ, $Э$ для анализа процессов изменения состояния тела и определения производимой при этом работы и количества полученного телом тепла представляет собой наиболее общий метод термодинамического анализа. Общность и эффективность этого метода связаны с тем, что знание хотя бы одного из термодинамических потенциалов позволяет определить как термическое, так и калорическое уравнения состояния тела, а следовательно, и все основные термодинамические свойства тела и характеристики происходящего с ним процесса.

Другим, весьма распространенным вследствие своей наглядности методом термодинамического анализа является метод круговых процес-

сов или циклов. Этот метод основывается на рассмотрении специально подобранного применительно к условиям данной задачи обратимого цикла (наиболее часто цикла Карно). Поскольку для обратимого цикла

$$\oint dQ = L; \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

а в случае цикла Карно, кроме того,

$$\eta_{к} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

с помощью этих соотношений сравнительно просто могут быть вычислены искомые характеристики и особенности исследуемого процесса или явления.

Для лучшего уяснения сущности термодинамического анализа, а также иллюстрации методов, в частности метода термодинамических потенциалов и метода циклов, ниже приводятся некоторые конкретные примеры термодинамического анализа различных физических явлений и процессов.

Во всех приводимых ниже расчетах предполагается, что состояние тела характеризуется двумя независимыми параметрами.

ОБОБЩЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Термодинамический анализ различных физических явлений и процессов состоит в использовании обобщенных термодинамических соотношений, выраженных через обобщенные внешние параметры и силы.

Покажем на примере следующих, существенно различающихся по своей физической природе явлений: деформации упругого твердого тела, процессов в гальваническом элементе, теплового излучения, как осуществляется термодинамический анализ.

Применение общих термодинамических соотношений (в том числе дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных) к различным физическим явлениям и процессам производится с помощью следующего простого приема.

Рассмотрим выражение для элементарной полезной работы dL', которая может быть произведена в данном физическом процессе над внешним объектом работы. В простейшем случае это выражение имеет вид Ada, где a — внешний параметр, характеризующий данное явление, а A — так называемая обобщенная сила, относящаяся к этому параметру. В случае тепловых процессов $dL' = -V\,dp'$, откуда видно, что внешним параметром является взятое с обратным знаком давление окружающей среды, а роль обобщенной силы играет объем тела. Поэтому, заменив в найденных выше термодинамических соотношениях (см. § 4-11) давление p эквивалентной ей в условиях рассматриваемого явления величиной a, а V эквивалентной величиной A, получим искомое соотношение, определяющее особенности данного явления. На первый взгляд этот прием кажется формальным, однако это не так. Действительно, искомое соотношение могло бы быть получено и непосредственно из первого и второго начал термодинамики; для этого достаточно было бы проделать все те выкладки, которые были проделаны при выводе приведенных в § 4-11 соотношений. С помощью указанного приема можно избежать повторения выкладок; ясно также, что, поскольку используемое термодинамическое соотношение является следствием первого и второго начал термодинамики, а соответствие между величинами p и a и V и A установлено верно, нет оснований сомневаться в правильности окончательного результата.

Тепловой эффект при деформации упругих твердых тел. Предположим для определенности, что твердый стержень, находящийся в среде с постоянными давлением и температурой, подвергается растяжению внешней силой. Работа упругих сил стержня при удлинении на dh равняется $-P\Omega dh$. Здесь P — напряжение, развивающееся в стержне, равное $M\frac{\Delta h}{h}$, где M — модуль упругости, а Ω — поперечное сечение стержня. Из выражения для работы видно, что h эквивалентно p, а $P\Omega$ эквивалентно V. Поэтому на основании соотношения (4-63), заменив в нем p на h, а V на $P\Omega$, получим:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial h}\right)_T = P\Omega - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p \Omega.$$

Производная $(\partial I/\partial h)_T$ представляет собой удельный (т. е. отнесенный к единице удлинения) тепловой эффект q_p процесса упругой деформации при условиях $p'=\text{const}$, $T'=\text{const}$. Следовательно,

$$q_p = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p \Omega + P\Omega. \tag{5-1}$$

Тепловой эффект реакции в гальваническом элементе. Основываясь на общих термодинамических соотношениях, можно выяснить, как э. д. с. обратимого гальванического элемента связана с тепловым эффектом реакции, происходящей в элементе при протекании через него тока.

В замкнутой электрической цепи, обладающей столь малым электрическим сопротивлением, что выделением джоулева тепла можно пренебречь, электрический ток производит полезную внешнюю работу εdZ (где ε — э. д. с. элемента, а dZ — количество электричества, протекающего через элемент). Соответственно произведенной полезной внешней работе изменяется энергия гальванического элемента; последняя запасена в элементе в виде химической энергии и ее уменьшение количественно выражается в изменении массы исходного вещества электродов и состава электролита.

Из сравнения выражения для полезной работы электрического тока с $dL'=-V\,dp'$ видно, что количество протекающего электричества Z эквивалентно p, а э. д. с. элемента эквивалентна V. Если элемент находится в окружающей среде с постоянными давлением и температурой, то, заменив в уравнении (4-63) p на Z, а V на ε, получим:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial Z}\right)_T = -\varepsilon + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p,$$

или, введя удельный тепловой эффект реакции,

$$q_p = \varepsilon - T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p. \tag{5-2}$$

Тепловое излучение. Излученную нагретыми телами энергию называют кратко излучением. Если эти тела излучают столько же энергии, сколько они получают от окружающих тел, и находятся в равновесии друг с другом и с излучением, то такое излучение называют р а в н о в е с н ы м.

Температура излучения тела равна температуре находящихся с ним в равновесии тел.

Равновесное излучение характеризуется температурой T и давлением p. Давление излучения называют также с в е т о в ы м д а в л е н и е м.

Рассматривая равновесное излучение как фотонный газ, подчиняющийся законам идеальных газов, убеждаемся, что

$$p=\frac{u}{3},$$

где u — плотность излучения, т. е. внутренняя энергия равновесного излучения, приходящаяся на единицу объема.

Из выражения для работы изменения объема излучения $dL=\frac{u}{3}\,dV$ видно, что величина $u/3$ эквивалентна давлению p. Поэтому заменив в соотношении (3-23) величину p на $u/3$ и имея в виду, что $U=uV$, получим:

$$T\frac{du}{dT}=4u.$$

Из этого следует (учитывая, что при $T\to 0$ $u=0$):

$$u=aT^4, \tag{5-3}$$

т. е. плотность энергии равновесного излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры (закон Стефана-Больцмана).

Постоянная a термодинамикой не определяется; по данным опыта $a=7{,}63\cdot 10^{-16}$ *дж*/[*м*^{3}(°K)^4].

В теории теплообмена употребляют понятие удельного потока лучистой энергии E *вт/м*^{2}, который равен количеству энергии, испускаемой телом с единицы его поверхности в единицу времени. Там же дается связь между объемной плотностью лучистой энергии u и удельным потоком E:

$$u=\frac{4E}{c},$$

где c — скорость движения фотонов, равная скорости света в пустоте.

Заменив в (5-3) величину u, получим

$$E=\frac{ac}{4}T^4,$$

или

$$E=\sigma T^4.$$

Здесь

$$\sigma=\frac{ac}{4}=5{,}7\cdot 10^{-8}\ \text{вт}/[\text{м}^2(°\text{K})^4].$$

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И МЕТОДА ЦИКЛОВ

Чтобы проиллюстрировать применение метода термодинамических потенциалов и метода циклов, определим обоими методами потерю работоспособности в результате необратимого адиабатического процесса.

Рассмотрим необратимый адиабатический процесс, например адиабатическое расширение тела от давления p_1 до давления p_2 (рис. 5-1). Пусть начальное состояние тела изображается точкой *1*; конечное состояние, достигаемое телом при необратимом адиабатическом расширении, изображается точкой *2'*. Если бы тело расширялось от давления p_1 до давления p_2 обратимо, то конечное состояние тела соответствовало бы точке *2*.

Полезная внешняя работа адиабатического процесса согласно уравнению (2-9), выражающему первое начало термодинамики, равняется разности энтальпий в начальном и конечном состояниях. Поэтому при обратимом адиабатическом расширении производится полезная внешняя работа

$$l'_{12}=i_1-i_2,$$

а при необратимом

$$l'_{12'}=i_1-i_{2'}.$$

Так как $i_{2'}>i_2$, то $l'_{12'}$ меньше l_{12} на величину $\Delta l'$:

$$\Delta l'=l'_{12}-l'_{12'},$$

где $\Delta l'$ — потеря полезной внешней работы из-за необратимости адиабатического процесса *12'*; на рис. 5-1 она изображается, площадью *22'ba*.

Подставив в выражение для $\Delta l'$ значения l'_{12} и $l'_{12'}$, получим:

$$\Delta l'=i_{2'}-i_2. \tag{5-4}$$

Величина $i_{2'}-i_2$ представляет собой разность энтальпий в двух точках одной и той же изобары $p=p_2$ и, следовательно, равна количеству тепла $q_{2'-2}$, которое отдается телом при обратимом изобарическом переходе из точки *2'* в точку *2*. Из этого следует, что

$$\Delta l'=-q_{2'2}.$$

Потеря полезной внешней работы $\Delta l'$ не является исчерпывающей термодинамической характеристикой необратимого процесса. Это ясно хотя бы из того, что, например, в рассматриваемом случае некоторая доля количества тепла $q_{2'2}$ может быть снова превращена в полезную внешнюю работу (поскольку температура на участке *2'—2*, где выделяется это тепло, выше температуры окружающей среды T') и поэтому действительная потеря полезной внешней работы будет меньше величины $\Delta l'$.

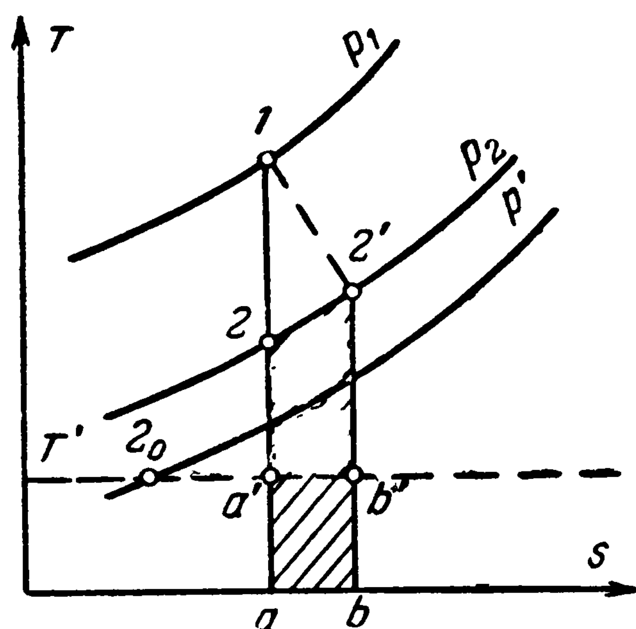


Рис. 5-1.

Полной термодинамической характеристикой действительного процесса изменения состояния тела является, как мы знаем из предыдущего, потеря работоспособности $\Delta l'_0$, численно равная потере полезной внешней работы в процессе изменения состояния тела от исходного начального состояния до состояния равновесия с окружающей средой.

Вычислим потерю работоспособности $\Delta l'_0$ в результате необратимого адиабатического процесса *1—2'* вначале по методу циклов. Для этого рассмотрим обратимый цикл *22'b'a'*, с помощью которого тепло, выделяющееся при обратимом изобарическом переходе из точки *2'* в точку *2*, может быть превращено в полезную работу. В результате цикла будет получена полезная внешняя работа $l'_{22'b'a'}$, численно равная площади *22'b'a'*.

Сопоставим теперь величины полезной внешней работы, которая может быть произведена рассматриваемым телом, находящимся в начальном состоянии *1* при переходе к состоянию равновесия с окружающей средой (в точку 2_0), для случая, когда адиабатическое расширение от давления p_1 до давления p_2 происходит обратимо, и для случая, когда адиабатическое расширение в том же интервале давлений осуще-

ствляется необратимо. Имея в виду, что во втором случае процесс может быть осуществлен по пути $12'22_0$, т. е. отличается от пути обратимого процесса 122_0 начальным адиабатическим участком $12'$ и изобарическим участком $2'2$, убеждаемся, что полезная внешняя работа на пути $12'22_0$ меньше работы на обратимом пути 122_0 на величину $\Delta l_{12'} - l'_{22'b'a'}$ и, следовательно, потеря работоспособности $\Delta l'_0$ из-за необратимости процесса $1-2'$ составит:

$$\Delta l'_0 = \Delta l'_{12'} - l'_{22'b'a'}.$$

Но потеря полезной внешней работы $\Delta l'_{12'}$ равна площади $22'ba$, а полезная внешняя работа $l'_{22'b'a'}$ равна площади $22'b'a'$. Разность этих площадей равна заштрихованной площади прямоугольника $a'b'ba$, площадь которого есть $T'(s_{2'}-s_2)$. Следовательно,

$$\Delta l'_0 = T'(s_{2'} - s_2).$$

При адиабатическом процессе изменение энтропии Δs тела есть вместе с тем изменение энтропии Δs^* расширенной системы, состоящей из рассматриваемого тела и окружающей среды. Действительно, поскольку из-за адиабатичности процесса изменения состояния тела окружающая среда не получает от тела тепло, а давление p' и температура T' среды являются постоянными, энтропия среды не изменяется и поэтому изменение энтропии всей расширенной системы, складывающееся из изменения энтропии окружающей среды и изменения энтропии тела, будет равно последнему, т. е. $\Delta s^* = \Delta s$. Имея в виду этот результат, выражение для $\Delta l'_0$ можно переписать в следующем виде:

$$\Delta l'_0 = T'\Delta s^*, \qquad (5\text{-}5)$$

что находится в полном соответствии с общей формулой (3-46).

Получим теперь это же выражение для $\Delta l'_0$ методом термодинамических потенциалов, рассматривая изменение эксергии тела.

В гл. 4 было показано, что убыль эксергии тела между начальным состоянием и состоянием равновесия с окружающей средой определяет работоспособность тела, т. е. ту максимальную полезную работу, которую тело может совершить над внешним объектом работы при обратимом переходе из исходного состояния в состояние равновесия с окружающей средой.

В начальном состоянии 1 тело обладает удельной эксергией

$$э_1 = i_1 - T's_1,$$

а в состоянии равновесия с окружающей средой (точка 2_0 пересечения изобары p_1 и изотермы T')

$$э_{2_0} = i_{2_0} - T's_{2_0}.$$

Поэтому работоспособность тела в начальном состоянии равна:

$$l'_{01} = э_1 - э_{2_0} = i_1 - i_{2_0} - T'(s_1 - s_{2_0}).$$

По аналогии следует, что в состоянии $2'$ тело обладает работоспособностью

$$l'_{02'} = э_{2'} - э_{2_0} = i_{2'} - i_{2_0} - T'(s_{2'} - s_{2_0}).$$

Разность работоспособностей в состояниях 1 и $2'$, равная разности эксергий $э_1 - э_{2'}$ должна быть в свою очередь равна сумме полезной внешней работы процесса $1-2'$ и потери работоспособности $\Delta l'_0$, т. е.

$$l'_{01} - l'_{02'} = э_1 - э_{2'} = l'_{1-2'} + \Delta l'_0.$$

Учитывая, что $l'_{1-2'} = i_1 - i_{2'}$, получим окончательно:

$$\Delta l'_0 = T'(s_{2'} - s_1),$$

или

$$\Delta l'_0 = T'\Delta s^*.$$

Таким образом, оба метода приводят, как и следовало ожидать, к одному и тому же результату. В дальнейшем мы будем часто пользоваться методом термодинамических потенциалов, который в математическом плане является более компактным и позволяет быстрее устанавливать искомую зависимость.

5-2. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (T=const)

ОБРАТИМЫЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Обратимый изотермический процесс изменения состояния какого-либо тела, например изотермическое расширение находящегося в цилиндре под поршнем газа, можно осуществить, если имеется достаточно мощный источник тепла с данной температурой. Тогда, создав тепловой контакт между рассматриваемым телом и источником тепла, можно обеспечить непрерывный подвод тепла от источника к телу в течение всего процесса и тем самым поддерживать температуру тела на одном и том же постоянном уровне.

Давление p и удельный объем v однородного тела при изотермическом процессе изменения состояния тела являются переменными величинами, принимающими в каждой точке процесса новые значения.

Зная уравнение изотермического процесса $p=f(v, T=\text{const})$, мы получим зависимость между p и v. Легко также подсчитать работу процесса. Удельная работа изменения объема равняется:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p\,(v,\ T = \text{const})\,dv.$$

Удельная полезная внешняя работа равняется:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v\,(p, T = \text{const})\,dp.$$

Количество тепла, полученное 1 *кг* тела при изотермическом процессе, согласно первому началу термодинамики равно:

$$q = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + l. \qquad (5\text{-}6)$$

У реальных веществ $(\partial u/\partial v)>0$, т. е. при изотермическом расширении u увеличивается, вследствие чего $q>l$.

Изменение энтропии при обратимом изотермическом процессе равно:

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{T_1} \int_{v_1 T_1}^{v_2 T_1} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \frac{1}{T_1} \int_{v_1 T_1}^{v_2 T_1} p\,dv. \qquad (5\text{-}7)$$

Здесь и в дальнейшем постоянный параметр T, входящий в нижний и верхний пределы интегрирования, означает, что подынтегральная функция берется при данном значении этого параметра, т. е. интеграл соответственно равняется:

$$\int_{v_1}^{v_2} \left[\frac{\partial u\,(v,\ T = T_1)}{\partial v}\right]_T dv$$

и

$$\int_{v_1}^{v_2} p\,(v_1\ T = T_1)\,dv.$$

ПРЕДЕЛЬНО НЕОБРАТИМЫЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ДРОССЕЛИРОВАНИЕ)

Изотермическим дроссселированием называется предельно необратимый переход тела от большего давления p_1 к меньшему p_2; при этом температура тела поддерживается постоянной за счет подвода тепла извне.

Примером изотермического дросселирования является протекание газа или жидкости через представляющую большое сопротивление перегородку с малым проходным сечением (дроссельную пробку) при постоянной температуре. В этом процессе вся располагаемая работа затрачивается на преодоление сил трения, т. е. $l'=0$, и поэтому согласно (2-9)

$$q=i_2-i_1. \tag{5-8}$$

Из этого следует, что при изотермическом дросселировании энтальпия тела изменяется на величину подведенного тепла.

Работа изменения объема l, равная согласно (2-8) $q-(u_2-u_1)$, на основании (5-8) составляет:

$$l=(p'_2v_2-p'_1v_1),$$

т. е. при изотермическом дросселировании работа изменения объема равна работе проталкивания.

Изменение энтропии при изотермическом дросселировании может быть согласно сказанному в § 5-1 найдено из рассмотрения воображаемого обратимого, например изотермического (поскольку температура тела при изотермическом дросселировании не меняется), перехода из начального состояния *1* в конечное состояние *2* и составит:

$$s_2-s_1=\frac{1}{T}\int\limits_{i_1,\,T_1}^{i_2,\,T_1} di-\frac{1}{T}\int\limits_{p_1T_1}^{p_2T_1} v\,dp.$$

Так как согласно (5-8) $\int\limits_{i_1,\,T_1}^{i_2,\,T_1} di=q$, то

$$s_2-s_1=\frac{q}{T_1}-\int\limits_{p_1T_1}^{p_2T_1} v\,dp.$$

Если состояние тела при изотермическом дросселировании изменяется равновесным образом (что вследствие малой скорости изменения параметров состояния, т. е. медленности процесса, может считаться хорошим приближением) и, следовательно, процесс дросселирования можно рассматривать как внешне необратимый процесс, то изменение энтропии тела будет равно:

$$ds=\frac{dq+dq_{\text{тр}}}{T}.$$

Но при дросселировании вся располагаемая работа, которая могла бы быть произведена над внешним объектом работы, затрачивается на преодоление сил трения, т. е.

$$-v\,dp=dq_{\text{тр}}. \tag{5-9}$$

Поэтому

$$ds=\frac{dq-v\,dp}{T}, \tag{5-10}$$

что совпадает с полученным выше результатом.

Это же выражение для ds можно было бы получить и из термодинамического тождества (которым в рассматриваемом случае можно вос-

пользоваться, поскольку процесс изменения состояния тела при дросселировании считается равновесным), подставив в него значение di, равное согласно (5-8) dq.

Из уравнения (5-9) далее следует, что, поскольку $dq_{тр}$ всегда положительно, dp имеет отрицательный знак, т. е. изотермическое дросселирование приводит к уменьшению давления тела.

5-3. ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (p'=const)

ОБРАТИМЫЙ ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

При обратимом изобарическом процессе постоянно давление тела p, а изменяются температура T и удельный объем v его. Постоянство давления в рассматриваемом примере изменения состояния газа, находящегося в цилиндре под поршнем, может быть осуществлено путем создания неизменной силовой нагрузки на поршень.

Так как изобарический процесс сопровождается выделением или поглощением тепла при различных температурах, для обратимого проведения процесса требуется множество (в пределе — бесконечное) источников тепла с разными температурами.

Уравнение обратимого изобарического процесса мы получим, подставив в уравнение состояния $p=f(T, v)$ заданное значение давления

$$f(T, v)=\text{const}.$$

Удельная работа изменения объема при изобарическом процессе выражается следующим уравнением:

$$l=p\int_{v_1}^{v_2} dv=p(v_2-v_1). \tag{5-11}$$

Полезная внешняя работа $l'=\int v\,dp$ при $p=$const обращается в нуль.

Тепло, сообщаемое 1 *кг* тела при изобарическом процессе, равняется:

$$q=i_2-i_1, \tag{5-12}$$

или, так как при $p=$const $di=c_p\,dT$,

$$q=\int_{T_1}^{T_2} c_p\,dT.$$

Часть сообщенного тепла q, равная $p(v_2-v_1)$, переходит в работу расширения, а другая часть идет на увеличение внутренней энергии тела.

Изменение энтропии при изобарическом процессе равно:

$$s_2-s_1=\int_{T_1,\,p_1}^{T_2,\,p_1} \frac{c_p}{T}\,dT. \tag{5-13}$$

НЕОБРАТИМЫЙ ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Необратимый изобарический процесс характеризуется постоянством внешнего давления p' на тело, причем давление самого тела p не равно внешнему давлению p', т. е. $p\neq p'$; давление тела может принимать в течение процесса различные значения.

Работа изменения объема при необратимом изобарическом процессе составляет:

$$l=p'(v_2-v_1), \tag{5-14}$$

а полезная внешняя работа $l'=-\int v\,dp'$, как и ранее, равняется нулю.

Количество тепла, полученное телом, согласно (2-9) равняется:

$$q = i_2 - i_1,$$

что совпадает с уравнением (5-12).

Изменение энтропии $s_2 - s_1$, в случае если начальное и конечное состояния тела равновесны, может быть определено из рассмотрения воображаемого обратимого, например изобарического, перехода из состояния *1* в состояние *2*.

5-4. ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (V=const)

ОБРАТИМЫЙ ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

При изохорическом процессе объем V, в котором находится тело, постоянен, а давление и температура тела изменяются. Поэтому для обеспечения строгой обратимости процесса необходимо иметь множество источников тепла с различными температурами.

При обратимом изохорическом процессе объем тела не отличается от заданного объема V. Поэтому уравнение обратимого изохорического процесса имеет вид:

$$p = f(T,\ V = \text{const}).$$

Работа расширения l при изохорическом процессе вследствие неизменности объема равняется нулю; полезная внешняя работа l' равна:

$$l' = (p_2 - p_1)\,v. \qquad (5\text{-}15)$$

Количество подведенного к телу тепла равно:

$$q = u_2 - u_1 = \int\limits_{T_1}^{T_2} c_v\,dT, \qquad (5\text{-}16)$$

т. е. все сообщенное телу тепло q идет на увеличение внутренней энергии тела.

Изменение энтропии при обратимом изохорическом процессе равняется:

$$s_2 - s_1 = \int\limits_{T_1,\,v_1}^{T_2,\,v_1} \frac{c_v}{T}\,dT. \qquad (5\text{-}17)$$

ПРЕДЕЛЬНО НЕОБРАТИМЫЙ ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (РАСШИРЕНИЕ ТЕЛА В ПУСТОТУ)

Примером предельно необратимого изохорического процесса является р а с ш и р е н и е т е л а в п у с т о т у (вакуум), поскольку объем всей системы при этом не меняется. В этом процессе $l' = 0$. Кроме того, $p' = 0$, поэтому будет равна нулю и работа изменения объема l. Отсюда согласно уравнению (2-8)

$$u_2 - u_1 = q. \qquad (5\text{-}18)$$

Если $q = 0$, т. е. процесс происходит без подвода и отвода тепла, то

$$u_2 = u_1. \qquad (5\text{-}19)$$

При адиабатическом расширении тела в пустоту объем тела в отличие от обратимого изохорического процесса не постоянен, а увеличивается от значения V_1 до заданного условиями процесса значения V_2. Температура тела (а, следовательно, и давлением) изменяется при этом от значения T_1 до значения T_2.

Чтобы найти изменение температуры, предположим, что переход из состояния *1* в состояние *2* осуществлен по воображаемому обратимому пути. В соответствии со сказанным в § 5-1 изменение температу-

ры при этом будет таким же, как и в действительном процессе. Но при обратимом процессе согласно уравнениям (3-23) и (4-58)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{1}{c_v}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T.$$

Отсюда находим:

$$T_2 - T_1 = -\int\limits_{v_1,\, u_1}^{v_2,\, u_1} \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{c_v} dv, \tag{5-20}$$

где $v_1 = V_1/G$; $v = V/G$ (G — масса тела).

Для определения изменения энтропии в результате расширения тела в пустоту воспользуемся известным соотношением

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}.$$

Отсюда следует:

$$s_2 - s_1 = \int\limits_{v_1,\, u_1}^{v_2,\, u_1} \frac{p}{T} dv. \tag{5-21}$$

Произведя с каким-либо газом ряд опытов по адиабатическому расширению в пустоту, можно с помощью уравнения (5-20) определить зависимость внутренней энергии этого газа от объема. Из неизменности температуры разреженного газа при адиабатическом расширении в пустоту Джоуль, как уже указывалось в гл. 2, установил, в частности, что внутренняя энергия газа при малых плотностях последнего не зависит от объема и что, следовательно, внутренняя энергия идеального газа является функцией только одной температуры.

Изменение энтропии при неадиабатическом расширении тела в пустоту равняется, как это следует из термодинамического тождества:

$$s_2 - s_1 = \int\limits_{T_1,\, v_1}^{T_2,\, v_2} \left\{\frac{c_v}{T} dT + \left[\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{T} dv + \frac{p}{T}\right]\right\} dv, \tag{5-22}$$

где интегрирование ведется по любой непрерывной кривой, соединяющей начальную и конечную точки процесса *1* и *2*. При этом внутренняя энергия в точке *2* согласно условию (5-18) больше внутренней энергии в точке *1* на величину подведенного тепла q.

5-5. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ($dQ=0$)

Процесс изменения состояния тела, заключенного в теплоизолирующую адиабатическую оболочку, называется адиабатическим. Адиабатический процесс происходит без передачи тепла от других тел окружающей среды к телу и обратно. В каждой точке адиабатического процесса $dq=0$, и поэтому согласно уравнениям (2-8) и (2-9)

$$l = u_1 - u_2;$$
$$l' = i_1 - i_2.$$

При обратимом адиабатическом процессе энтропия тела не меняется, а при необратимом она возрастает, т. е. $s_2 - s_1 \geqslant 0$.

ОБРАТИМЫЙ АДИАБАТИЧЕСКИЙ ИЛИ ИЗОЭНТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Адиабатическое изменение состояния тела можно осуществить обратимым образом, если поместить тело в теплоизолирующую оболочку, а внешнее давление при изменении состояния тела поддерживать строго равным давлению самого тела. Наиболее простым примером обратимого адиабатического процесса является расширение (или сжатие) газа, находящегося в теплоизолированном цилиндре, при достаточно медленном перемещении нагруженного поршня.

Уравнение обратимого адиабатического процесса мы получим из условия $s=\text{const}$, воспользовавшись соотношениями (3-30) и (4-57):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s=\frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s=-\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Разделив первое уравнение на второе, найдем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s=\frac{c_p}{T}\cdot\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}. \tag{5-23}$$

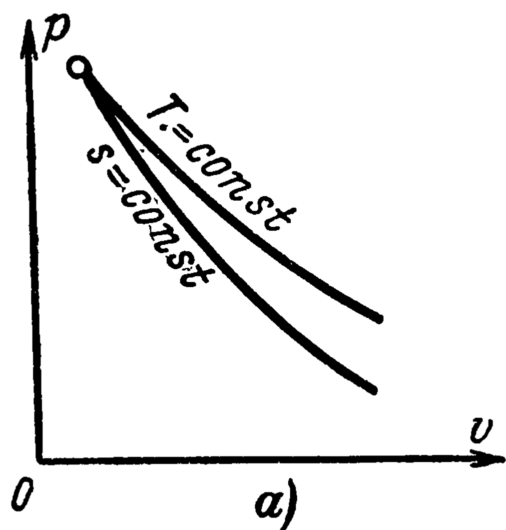
С помощью уравнения (3-28) можно преобразовать уравнение (4-57) к виду:

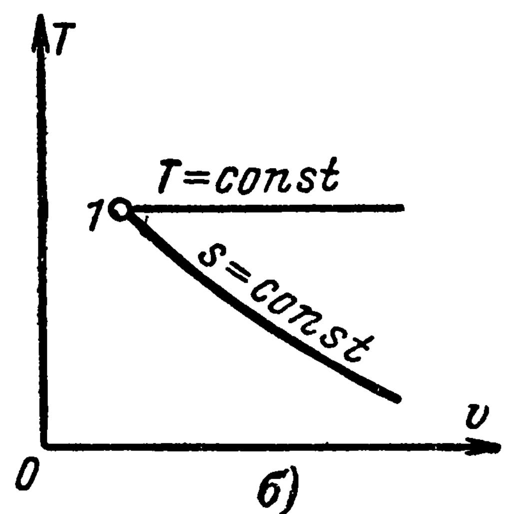
$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s=-\frac{\frac{c_p}{c_v}-1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}. \tag{5-24}$$

Так как для всех веществ $c_p/c_v>1$, а производная $(\partial p/\partial v)_T$ для однородных веществ отрицательна, то из уравнения (3-30) следует что $(\partial p/\partial v)_s$ отрицательна и по абсолютной величине больше $(\partial p/\partial v)_T$, т. е. адиабатическое расширение однородного тела всегда сопровождается понижением давления, а адиабатическое сжатие — повышением давления, причем адиабата на плоскости p—v проходит круче, чем изотерма, проведенная из той же точки (рис. 5-2,*а*). Далее, из уравнений (4-57) и (5-23) следует, что знак производных $(\partial T/\partial v)_s$ и $(\partial p/\partial T)_s$ противоположен знаку частной производной $(\partial v/\partial T)_p$.

У газообразных тел производная $(\partial v/\partial T)_p$ всегда положительна, поэтому производная $(\partial T/\partial v)_s$ имеет отрицательный знак, т. е. адиабатическое расширение газа приводит к понижению температуры или охлаждению его, а адиабатическое сжатие, наоборот,— к нагреванию (рис. 5-2,*б*). Этот вывод справедлив и для жидкостей, однако за исключением тех случаев, когда производная $(\partial v/\partial T)_p$ становится отрицательной, т. е. когда с нагреванием при $p=\text{const}$ жидкость не расширяется, а, наоборот, сжимается (что для воды имеет место в области температур от 0 до 4° С). В области, где $(\partial v/\partial T)_p<0$, адиабатическое расширение сопровождается повышением, а адиабатическое сжатие — понижением температуры жидкости (рис. 5-2,*в*).

Дифференциальное уравнение (5-24) может быть проинтегрировано, если известны уравнения состояния тела и аналитические выражения для теплоемкостей c_p и c_v как функций темпера-





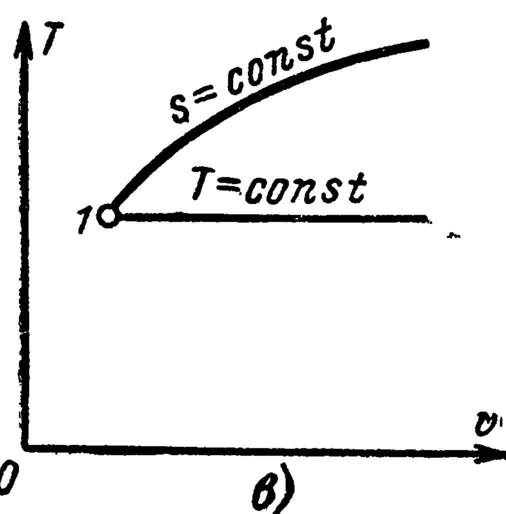


Рис. 5-2.

туры и объема (или давления). Наиболее просто интегрирование выполняется применительно к идеальному газу, для которого $(\partial v/\partial T)_p = v/T$. Если принять, что $c_p/c_v = k = \text{const}$, то в конечном итоге получится уравнение Пуассона (2-46).

Из уравнения адиабаты в полном согласии со сказанным выше следует, что при увеличении объема температура и давление газа уменьшаются.

В случае реального газа уравнение адиабаты имеет более сложный вид. Показателем адиабаты в этом случае называют величину

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s.$$

В общем случае показатель адиабаты является переменной величиной, не равной отношению теплоемкостей c_p и c_v; только для идеального газа $k = c_p/c_v$.

Работа изменения объема $l = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$, совершаемая телом при обратимом адиабатическом процессе, может быть вычислена по известному уравнению адиабаты.

В частности, для идеального газа согласно § 2-7

$$\left.\begin{aligned} l &= \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right]; \\ l &= \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{5-25}$$

Заменив $p_1 v_1$ через RT_1, а $(p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}}$ через T_2/T_2, получим также:

$$l = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2).$$

Вычислим теперь полезную внешнюю работу адиабатического процесса. Воспользовавшись уравнением адиабаты для идеального газа, получим:

$$l' = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \tag{5-26}$$

НЕОБРАТИМЫЙ АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Сравним обратимое и необратимое адиабатическое расширение тела из одного и того же начального состояния p_1, T_1 до заданного давления p_2. На $T—s$ диаграмме обратимый процесс изображается в соответствии с условием $s_2 = s_1$ вертикальной прямой *1—2* (см. рис. 5-1), а необратимый процесс, у которого $s_2 > s_1$, — пунктирной кривой *1—2'*, располагающейся правее прямой *1—2*.

Полезная внешняя работа обратимого процесса будет равна:

$$l'_{1-2} = i_1 - i_2,$$

необратимого

$$l_{1-2'} = i_1 - i_{2'}.$$

На $T—s$ диаграмме потеря полезной работы из-за необратимости адиабатического процесса *1—2'* изображается заштрихованной площадью *22'ba* между изобарическим участком *2—2'* и осью абсцисс.

Потеря работоспособности изображается площадью $a'b'ba$, представляющей собой часть площади $22'ba$, изображающей потерю полезной работы.

ПРЕДЕЛЬНО НЕОБРАТИМЫЙ АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (АДИАБАТИЧЕСКОЕ ДРОССЕЛИРОВАНИЕ)

Адиабатическим дросселированием называется необратимый переход тела от давления p_1 к давлению p_2, меньшему p_1, без сообщения или отнятия от тела тепла и без совершения полезной внешней работы.

Так как $q=0$ и $l'=0$, то из уравнения (2-9) следует:

$$i_2=i_1, \tag{5-27}$$

т. е. при адиабатическом дросселировании энтальпия тела не меняется.

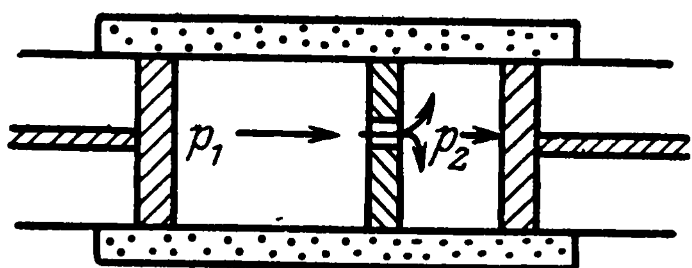


Рис. 5-3.

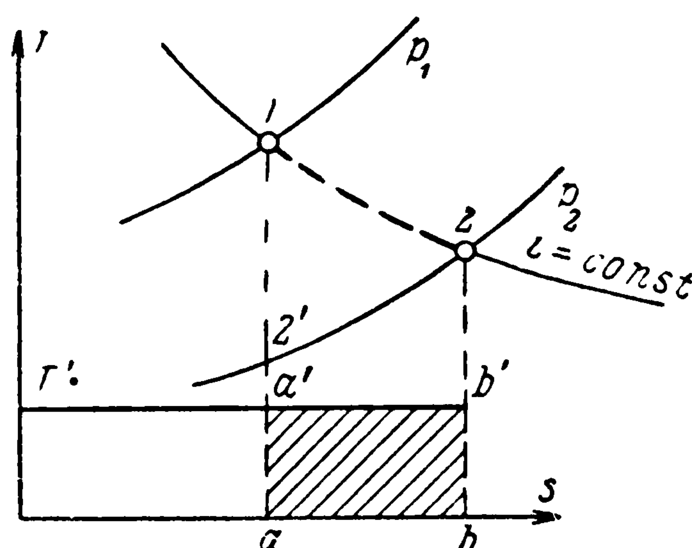


Рис. 5-4.

На практике дросселирование встречается при перетекании газов или жидкостей через клапан с малым проходным сечением (дроссельный клапан), через неполностью открытый вентиль, через представляющую собой большое сопротивление пористую перегородку (дроссельную пробку) и т. п. Убедимся, что в этих случаях действительно выполняется условие (5-27).

Предположим, например, что газ (или жидкость) медленно перетекает через пористую перегородку с малыми отверстиями, причем давления с обеих сторон перегородки поддерживаются неизменными при помощи перемещающихся поршней (рис. 5-3).

Если размеры отверстий малы, то течение газа через них из-за большой величины развивающихся сил трения не будет сопровождаться, несмотря на наличие перепада давлений, сколько-нибудь заметным увеличением скорости газа и последняя на выходе из перегородки будет иметь практически то же значение, что и до перегородки, т. е. $w_2 \approx w_1$. Но для теплоизолированного течения справедливо уравнение (2-55):

$$i_2+\frac{w_2^2}{2}=i_1+\frac{w_1^2}{2}.$$

Учитывая, что $w_2 \approx w_1$, приходим к условию (5-27).

Изменение энтропии в процессе адиабатического дросселирования от равновесного состояния *1* до равновесного состояния *2* может быть найдено из рассмотрения воображаемого обратимого перехода из *1* в *2*, удовлетворяющего условию (5-27) действительного процесса. В частности, приняв за этот воображаемый переход обратимый изоэнтальпический процесс *1—2*, получим:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i=-\frac{v}{T}. \tag{5-28}$$

Этот результат вытекает непосредственно из тождества

$$T\,ds = di - v\,dp$$

и условия $i = \text{const}$.

Адиабатическое дросселирование представляет собой необратимый адиабатический процесс; поэтому $s_2 - s_1 > 0$, а так как правая часть выражения для $(ds/dp)_i$ всегда отрицательна (v и T — величины всегда положительные), то $p_2 - p_1 < 0$. Из этого следует, что процесса, обратного дросселированию, в котором при $l' = 0$ и $i = \text{const}$ давление не уменьшалось бы, а возрастало, быть не может.

Процесс адиабатического дросселирования условно изображается на T—s диаграмме пунктирной линией, совпадающей в начальной и конечной точках с изоэнтальпой $i = i_1$ (рис. 5-4). Потеря полезной внешней работы при дросселировании составляет согласно (5-4) $i_2 - i_{2'}$, или, так как по соотношению (5-27) $i_2 = i_1$, то потеря полезной внешней работы $\Delta l' = i_1 - i_{2'}$ равняется всей располагаемой работе. На рис. 5-4 потеря полезной внешней работы изображается площадью $2'2ba$; потеря работоспособности равна $\Delta l'_0 = T'(s_2 - s_1)$ и изображается заштрихованной площадью $a'b'ba$.

Объем газа при дросселировании всегда увеличивается, т. е. $v_2 > v_1$. Чтобы доказать это, воспользуемся уравнениями (4-59) и (4-67), из которых следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_i = \frac{c_p\,(\partial p/\partial v)_T}{c_v + v\,(\partial p/\partial T)_v}. \tag{5-29}$$

Так как производная $(\partial p/\partial T)_v$ в области газообразного состояния положительна, а $(\partial p/dv)_T$ всегда отрицательно, то $(\partial p/\partial v)_i < 0$, откуда следует, что при $p_2 - p_1 < 0$, $v_2 - v_1 > 0$. Подставив в выражение для $(\partial p/\partial v)_i$ значение c_p из уравнения (3-29), легко убедиться, что для двухфазного состояния вещества [где $\partial p/\partial v)_T = 0$] $(\partial p/\partial v)_i$ также имеет отрицательный знак, т. е. и в этой области $v_2 - v_1 > 0$.

Заметим, что основное уравнение (5-28) могло бы быть получено и непосредственно при рассмотрении действительного процесса дросселирования в предположении, что этот процесс является внутренне равновесным (что справедливо, например, при достаточно медленном перетекании газа или жидкости через дроссельную пробку). Действительно, в этом случае изменение энтропии определяется очевидным соотношением

$$ds = \frac{dq_{\text{тр}}}{T}.$$

Так как вся располагаемая полезная работа, которая могла бы быть произведена над внешним объектом, при дросселировании затрачивается на преодоление сил трения, то

$$-v\,dp = dq_{\text{тр}}$$

и, следовательно,

$$ds = -\frac{v}{T}\,dp.$$

Отношение бесконечно малого изменения температуры к бесконечно малому изменению давления при дросселировании называется **дифференциальным температурным эффектом дросселирования** и обозначается через α_i:

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i. \tag{5-30}$$

Если давление при дросселировании понижается незначительно, то изменение температуры составит:

$$T_2 - T_1 = \alpha_i\,(p_2 - p_1).$$

При значительном понижении давления разность температур T_2-T_1 будет равна:

$$T_2-T_1=\int\limits_{p_1,\,i}^{p_2,\,i}\alpha_i\,dp.$$

Согласно уравнению (4-67) дифференциальный температурный эффект дросселирования равен:

$$\alpha_i=\frac{T\,(\partial v/\partial T)_p-v}{c_p}$$

в координатах $p-T$ и

$$\alpha_i=\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v+v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{c_v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2} \qquad (5\text{-}31)$$

в координатах $v-T$.

В случае идеального газа температурный эффект дросселирования равняется нулю. Действительно, согласно уравнению Клапейрона производная $(\partial v/\partial T)_p$ равна $\frac{R}{p}=\frac{v}{T}$ и, следовательно,

$$\alpha_{i\,\text{ид}}=0.$$

Этот результат можно получить и непосредственно из условия $i_2=i_1$, поскольку для идеального газа $i=c_pT+i_0$.

Таким образом, температурный эффект дросселирования целиком обусловлен действием межмолекулярных сил.

Для реальных газов температурный эффект дросселирования не равен нулю и может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

Чтобы определить знак температурного эффекта дросселирования, вычислим вначале значение α_i в критической точке, где $(\partial p/\partial v)_T=0$ и, как это будет ясно из дальнейшего, $(\partial p/\partial T)_v$ имеет положительный знак.

Из уравнения (5-31) следует, что $\alpha_i^{(\text{кр})}$ равняется значению $(\partial T/\partial p)_v$ в критической точке, потому что в координатах $p-T$ пограничная кривая и критическая изохорда имеет общую касательную. Следовательно, $\alpha_i^{(\text{кр})}>0$, т. е. температурный эффект дросселирования в критической точке имеет для всех веществ положительное значение, равное обратной величине углового коэффициента кривой упругости насыщенного пара при критической температуре. Другими словами, адиабатическое дросселирование вещества в критической точке и вблизи нее приводит к понижению температуры.

Равным образом во всей области двухфазных состояний вещества, где

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=0;\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\frac{dp_s}{dT_s},$$

температурный эффект дросселирования равен обратной величине производной dp_s/dT_s и по знаку положителен.

Предположим теперь, что состояние газа изменяется вдоль критической изохоры $v(p,\,T)=v_\text{к}$ от критической точки в направлении возрастания температуры. Так как производная $(\partial v/\partial T)_p$, равная $-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, имеет в критической точке бесконечно большое положительное значение, то по мере удаления от критической точки производная $(\partial v/\partial T)_p$ будет

уменьшаться, оставаясь все время положительной. На некотором удалении от критической точки величина $T(\partial v/\partial T)_p$ станет равной v и α_i согласно (5-31) обратится в нуль. При дальнейшем возрастании температуры $T(\partial v/\partial T)_p$ станет меньше v и α_i примет отрицательный знак, т. е. падение давления при дросселировании будет сопровождаться повышением температуры. Состояние, в котором температурный эффект дросселирования меняет свой знак, называется **точкой инверсии**.

Из уравнений (5-31) видно, что существует не одна, а множество точек инверсии, определяемых одним из следующих ниже уравнений (в зависимости от того, выбраны ли за независимые переменные p и T или v и T):

$$\left.\begin{aligned} &T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0; \\ &T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (5\text{-}32)$$

Геометрическое место точек инверсии представляет собой непрерывную кривую, называемую **инверсионной кривой**. Зная уравнение состояния данного вещества, при помощи уравнений (5-32) можно найти уравнение инверсионной кривой в явном виде.

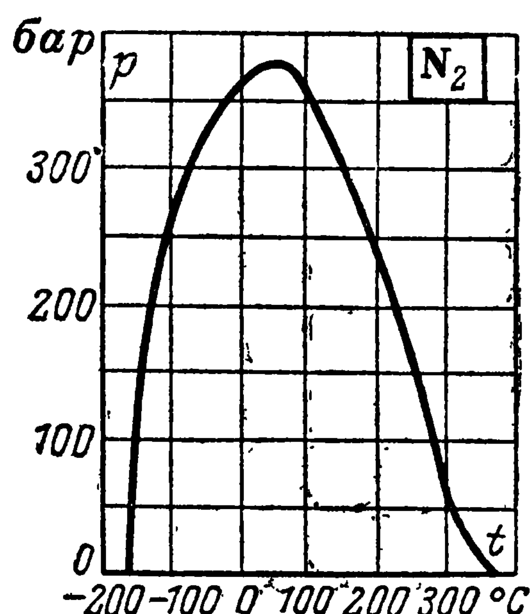


Рис. 5-5.

Так как внутри области двухфазных состояний температурный эффект всюду не равен нулю и положителен, то инверсионная кривая должна огибать пограничную кривую; вид инверсионной кривой для азота показан на рис. 5-5. В области, лежащей под инверсионной кривой, температурный эффект положителен, т. е. дросселирование сопровождается охлаждением, а в области над инверсионной кривой температурный эффект отрицателен, т. е. дросселирование вызывает нагревание вещества.

Из хода инверсионной кривой видно, что одному и тому же значению давления отвечают две точки инверсии, или две температуры, в которых температурный эффект дросселирования равен нулю. Первая точка, соответствующая меньшей температуре, называется нижней инверсионной точкой, вторая — верхней инверсионной точкой.

Кривая инверсии имеет точку максимума, в которой значения давления и температуры равны соответственно p_i и T_i. При давлении, большем p_i, дросселирование газа сопровождается нагреванием его. Равным образом при очень высоких температурах дросселирование приводит к нагреванию газа. Чтобы достичь охлаждения газа, нужно понизить начальную температуру.

Координаты точки максимума инверсионной кривой, т. е. значения p_i и T_i, могут быть определены, например, из первого уравнения (5-32), в котором давление p нужно рассматривать как функцию T.

Продифференцировав это уравнение по T, получим:

$$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p + \left[T\frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} = 0.$$

В точке максимума инверсионной кривой производная $dp/dT=0$ и, следовательно, $(\partial^2 v/\partial T^2)_p=0$.

Определим температурный эффект дросселирования и кривую инверсии для газа, следующего уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

где

$$a=\frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_\text{к}^2}{p_\text{к}};\quad b=\frac{1}{8}\cdot\frac{RT_\text{к}}{p_\text{к}}=\frac{1}{3}v_\text{к}.$$

Продифференцировав это уравнение по T при $p=\text{const}$, получим после несложных преобразований:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p=\frac{R(v-b)}{RT-\frac{2a}{v^3}(v-b)^2};$$

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p=\frac{2aR^2(v-b)^3(v-3b)}{v^4\left[RT-\frac{2a}{v^3}(v-b)^2\right]^3}.$$

Если плотность газа не очень значительна, то при разложении в ряд по степеням $1/v$ всеми членами, содержащими $1/v$ во второй и более высоких степенях, можно пренебрегать. Соответственно этому для производной $(\partial v/\partial T)_p$ получается следующее приближенное выражение:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p=\frac{v}{T}\left[1-\frac{b-\frac{2a}{RT}}{v}\right].$$

Подставив найденное значение $(\partial v/\partial T)_p$ в уравнение для α_i, получим

$$\alpha_i=\frac{\frac{2a}{RT}-b}{c_p}.$$

Отсюда видно, что знак α_i зависит от того, какая из величин, a или b, преобладает. Если эффект действия сил притяжения существенно больше эффекта действия сил отталкивания, то b мало по сравнению с a и $\alpha_i=2a/RTc_p>0$, т. е. газ при дросселировании будет охлаждаться.

В случае $b\gg a$, т. е. при преобладании эффекта действия сил отталкивания,

$$\alpha_i=-\frac{b}{c_p}<0$$

и газ при дросселировании будет нагреваться.

Из выражения для $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ видно, что при $v=3b$, т. е. при $v=v_\text{к}$, эта производная обращается в нуль. Но производная $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ равняется нулю в точке максимума кривой инверсии; следовательно, в точке максимума инверсии объем газа равняется критическому объему. Нетрудно далее показать, что в точке максимума кривой инверсии давление газа $p_i=9p_\text{к}$, а температура $T_i=3T_\text{к}$.

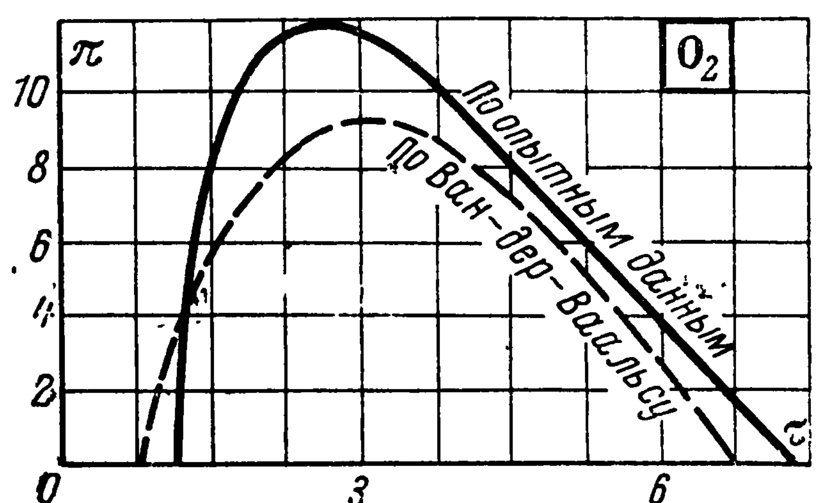


Рис. 5-6.

Правая ветвь инверсионной кривой пересекает ось температур $0T$ в точке с температурой, равной $6{,}75\,T_\text{к}$. Левая ветвь инверсионной кривой пересекает ось температур в точке с температурой $0{,}75\,T_\text{к}$. Следовательно, если справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса, то при давлениях, бо́льших $9p_\text{к}$, а также при $p<9p_\text{к}$ и температурах свыше $6{,}75\,T_\text{к}$ или ниже $0{,}75\,T_\text{к}$ дросселирование приводит к нагреванию газа; для того чтобы происходило охлаждение, необходимо, чтобы начальная температура газа была меньше $6{,}75\,T_\text{к}$ и больше $0{,}75\,T_\text{к}$, а начальное давление меньше $9p_\text{к}$. Эти выводы, как показано на рис. 5-6, на котором приведены построенная по уравнению Ван-дер-Ваальса и действительная, т. е.

экспериментальная, кривые инверсии для кислорода, только приблизительно согласуются с опытом.

Как было показано выше, давление газа при дросселировании уменьшается, а объем, наоборот, увеличивается; поэтому разность $p_2v_2 - p_1v_1$, равная работе проталкивания газа через дроссельную пробку, может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Работа проталкивания вследствие выполнения условия $i_1 = i_2$ равна убыли внутренней энергии газа, т. е.

$$p_2v_2 - p_1v_1 = u_1 - u_2.$$

Внутренняя энергия реального газа состоит, как уже указывалось в § 2-3, из двух частей, первая из которых, так же как и в случае идеального газа, представляет собой кинетическую энергию теплового движения всех молекул и является функцией одной лишь температуры T, а вторая есть потенциальная энергия взаимного притяжения молекул; она имеет отрицательный знак и зависит от объема v, увеличиваясь с возрастанием его.

При дросселировании потенциальная часть внутренней энергии газа вследствие увеличения объема возрастает, так что если работа проталкивания, например, равна нулю (т. е. $p_2v_2 - p_1v_1 = 0$), то, поскольку общее значение u в этом случае не меняется, кинетическая часть внутренней энергии должна уменьшиться, а температура газа — понизиться, т. е. газ в результате дросселирования должен охладиться.

Еще большее охлаждение газа наблюдалось бы в том случае, если бы работа проталкивания была положительной, т. е. при $p_2v_2 - p_1v_1 > 0$. В этом случае понижение температуры было бы обусловлено не только возрастанием потенциальной части внутренней энергии, но и совершением работы газом над окружащей средой.

В большинстве встречающихся на практике случаев разность $p_2v_2 - p_1v_1$ имеет отрицательное значение, т. е. дросселирование сопровождается затратой внешней работы, которая идет на увеличение внутренней энергии газа. Если при этом разность $p_2v_2 - p_1v_1$ достаточно велика по своей абсолютной величине, то обусловленное затратой внешней работы возрастание внутренней энергии может компенсировать уменьшение потенциальной части внутренней энергии и привести к нагреванию газа в результате дросселирования.

Во всей области, лежащей над кривой инверсии, работа проталкивания отрицательна, тогда как в области под инверсионной кривой возможны как этот, так и противоположный случаи. В точках инверсионной кривой разность $p_2v_2 - p_1v_1$ имеет отрицательное значение, равное по абсолютной величине приросту потенциальной части внутренней энергии газа из-за расширения. Вследствие этого кинетическая часть внутренней энергии газа, а следовательно, и температура его в результате дросселирования не меняются.

Как уже отмечалось выше, величина температурного эффекта дросселирования целиком определяется свойствами молекулярных сил. Поэтому изучение процесса дросселирования может дать ценные сведения о характере и величине молекулярных сил, а тем самым и о свойствах реальных газов.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Охлаждение газов при адиабатическом дросселировании используется на практике для получения низких температур, в частности для сжижения воздуха и других газов (способ Линде). При этом начальная температура газа должна быть меньше температуры верхней точки инверсии; в противном случае температура газа при дросселировании будет не уменьшаться, а возрастать.

Кроме дросселирования, для получения низких температур применяют также адиабатическое расширение газа с отдачей полезной внешней работы. Наиболее совершенная схема осуществления этого процесса предложена акад. П. Л. Капицей. Представляет интерес сравнить эффективность обоих методов.

Из уравнения (5-23) следует, что температурный эффект обратимого адиабатического расширения $\alpha_s = (\partial T/\partial p)_s$ равен:

$$\alpha_s = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p}. \tag{5-33}$$

В области газообразного состояния вещества, как уже отмечалось ранее, $\alpha_s > 0$. В отличие от дросселирования охлаждение газа при обратимом адиабатическом расширении имеет место и для идеального газа.

Вычтя первое из уравнений (5-32) из уравнения (5-33), получим:

$$\alpha_s - \alpha_i = \frac{v}{c_p}, \tag{5-34}$$

откуда следует, что при обратимом адиабатическом расширении газ охлаждается сильнее, чем при адиабатическом дросселировании. Из этого соотношения далее видно, что при $c_p \to \infty$ $\alpha_s = \alpha_i$. Так, например, в области двухфазных состояний вещества оба процесса приводят при одинаковых перепадах давлений $p_1 - p_2$ к одному и тому же понижению температуры.

Значительно бо́льшая величина охлаждения газа и независимость знака температурного эффекта от вида уравнения состояния газа составляют принципиальное преимущество обратимого адиабатического расширения как метода охлаждения по сравнению с адиабатическим дросселированием.

Если процесс адиабатического расширения газа отклоняется от обратимого, то производимая газом полезная внешняя работа уменьшается на величину работы сил трения, которая превращается в тепло и идет на нагревание газа. Соответственно этому охлаждение газа уменьшается. С увеличением степени необратимости процесс адиабатического расширения приближается к адиабатическому дросселированию и $\alpha_s \to \alpha_i$.

Охлаждение тела до температуры, меньшей температуры окружающей среды, сопряжено с работой, равной согласно общему уравнению (3-41):

$$-l' = -i(p_1, T_1) + i(p_2, T_2) + T_1 s(p_1, T_1) - T_2 s(p_2, T_2) + T'\Delta s^*. \tag{5-35}$$

5-6. ПОЛИТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Политропический процесс характеризуется постоянным значением теплоемкости процесса $c_X = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_X$ т. е.

$$T\frac{ds}{dT} = \text{const}. \tag{5-36}$$

Уравнение политропического процесса может быть найдено по известным уравнению состояния тела и аналитическому выражению внутренней энергии тела с помощью общих соотношений (3-31) и (3-23):

$$c_X = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X.$$

Отсюда следует, что уравнение политропического процесса имеет вид:

$$c_v+\left[p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\frac{dv}{dT}=\text{const}. \tag{5-37}$$

Теплоемкость политропического процесса c_x обычно обозначают через c_n.

В случае идеального газа с не зависящей от температуры теплоемкостью уравнение политропического процесса принимает особенно простой вид (см. § 2-7), а именно:

$$pv^n=\text{const},$$

где показатель политропы равняется (при постоянных теплоемкостях газа c_p и c_v):

$$n=\frac{c_p-c_n}{c_V-c_n}.$$

Количество тепла, полученное телом при политропическом процессе, равняется:

$$q=c_n(T_2-T_1).$$

В случае идеального газа

$$q=\frac{n-k}{n-1}c_v(T_2-T_1).$$

Работа изменения объема и полезная внешняя работа политропического процесса определяются с помощью уравнения политропы. Для идеального газа величины этих работ подсчитываются по уравнениям (2-53) и (2-54).

Изменение энтропии при политропическом процессе равно:

$$s_2-s_1=c_n\ln\frac{T_2}{T_1}. \tag{5-38}$$

Предположим, что на T—s диаграмме проведены две линии политропических процессов с одинаковыми значениями показателя политропы n.

Из уравнения (5-38) видно, что в отвечающих одному и тому же значению s точках двух политропических процессов с одинаковым n (или — более общо — двух процессов I и II с одинаковым значением теплоемкости) отношение абсолютных температур, в том числе средних температур в данном интервале изменений энтропии s_2—s_1, имеет одно и то же постоянное для данных линий значение независимо от начальной температуры их, т. е.

$$\frac{T_{\text{II}}(s_2)}{T_{\text{I}}(s_2)}=\frac{T_{\text{II}}(s_1)}{T_{\text{I}}(s_1)}=\frac{T_{\text{ср II}}}{T_{\text{ср I}}}.$$

Средняя абсолютная температура процесса $1-2$ по определению равняется:

$$T_{\text{ср}}=\frac{\int\limits_{s_2}^{s_1}T\,ds}{s_2-s_1}.$$

Всякий равновесный процесс изменения состояния идеального газа, характеризующийся в общем случае переменным значением теплоемкости процесса c_x, может быть приближенно представлен в виде совокупности некоторого числа последовательно проходимых политропических процессов, в каждом из которых теплоемкость имеет постоянное значе-

ние, равное среднему значению теплоемкости процесса на данном участке.

Обычный прием, при помощи которого осуществляют замену какого-либо процесса изменения состояния газа несколькими политропическими, состоит в следующем. Кривую рассматриваемого процесса на плоскости p—v разбивают на ряд участков и по значениям параметров в начале и конце каждого из участков вычисляют средние значения показателя политропы на участках по уравнению

$$n=\frac{\ln p_1-\ln p_2}{\ln v_2-\ln v_1}.$$

Точность определения работы процесса и количества затраченного тепла по полученным таким способом формулам будет различной. Дей-

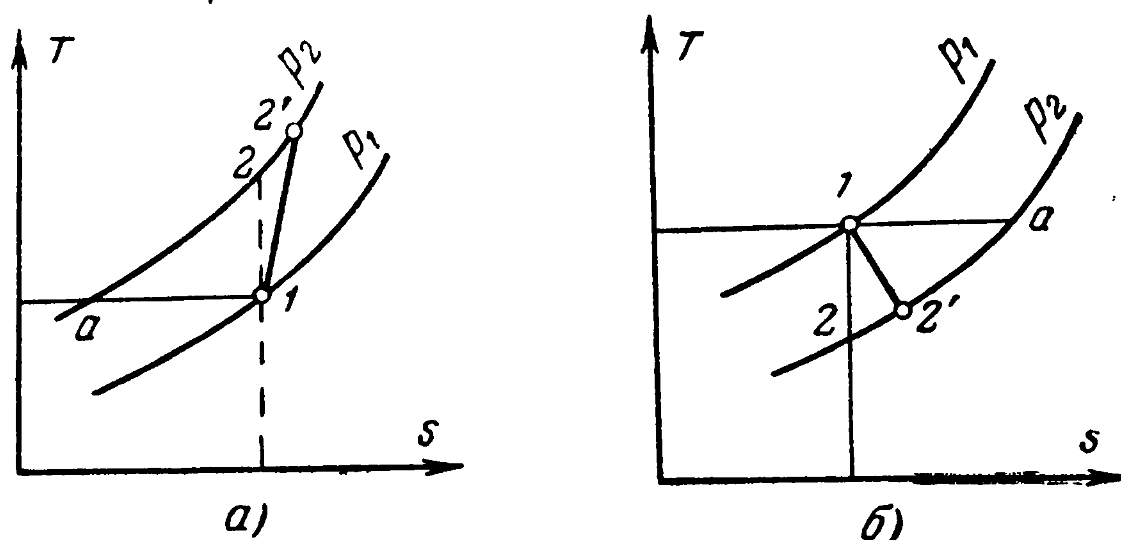


Рис. 5-7.

ствительно, так как q пропорционально $\frac{n-k}{n-1}$, а l пропорционально $\frac{1}{n-1}$, то погрешность вычисления q и l, обусловленная неточностью принятого значения n, составит соответственно:

$$\frac{dq}{q}\approx(k-1)^2\frac{dn}{(n-k)(n-1)};\quad \frac{dl}{l}=-\frac{dn}{n-1}.$$

Из этого видно, что погрешность определения количества тепла не равна погрешности определения работы и при значениях n, близких к k (что имеет место для большинства практически важных случаев), будет во много раз превосходить последнюю.

Часто процесс адиабатического изменения состояния идеального газа при наличии сил трения рассматривают как политропический процесс. Ясно, что в случае адиабатического сжатия (рис. 5-7,*а*), когда кривая действительного процесса *1*—*2'* лежит правее изоэнтропы *1*—*2* (и, тем более, изотермы 1—*а*), показатель политропы n будет больше k, т. е. $n>c_p/c_v$, причем теплоемкость c_n имеет положительный знак. При адиабатическом расширении (рис. 5-7,*б*) кривая процесса заключена между изотермой и изоэнтропой, и поэтому c_n имеет отрицательный знак; при этом $1<n<k$. Это означает, что представлять течение газа в виде политропического процесса с n, отличающимся от k, можно только при скоростях течения, достаточно удаленных от скорости звука, а весь процесс течения в целом (т. е. включая область перехода скорости течения через скорость звука) рассматривать как политропический процесс с постоянным значением показателя политропы (или теплоемкости c_n) нельзя. На это свойство течений с трением впервые обратили внимание Л. А. Вулис и И. И. Новиков.

5-7. ПРОЦЕССЫ СО СМЕСЯМИ

В настоящем параграфе рассматриваются смеси газообразных и жидких тел, химически взаимно не реагирующих.

Пусть однородная смесь, состоящая из n находящихся в одной и той же фазе компонентов, занимает объем V и имеет температуру T и давление p; между параметрами p, V, t имеет место функциональная зависимость, определяемая уравнением состояния данной смеси.

Если масса каждого из компонентов смеси есть G_j *кг*, то общая масса смеси

$$G=\sum_{j=1}^{n} G_j,$$

а общее количество киломолей смеси

$$M=\sum_{j=1}^{n} M_j,$$

где M_j равняется массе j-го компонента G_j, деленной на массу 1 *кмоль* (килоатома) μ_j данного компонента.

Отношение массы j-го компонента к общей массе всей смеси представляет собой массовую концентрацию g_j данного компонента:

$$g_j=\frac{G_j}{G}. \tag{5-39}$$

Молярная концентрация z_j j-го компонента равняется отношению числа киломолей данного компонента к общему числу киломолей смеси:

$$z_j=\frac{M_j}{M}. \tag{5-40}$$

Заметим, что величину

$$\mu=\frac{G}{M},$$

равную отношению массы всей смеси в килограммах к общему числу киломолей, называют иногда кажущейся молекулярной массой смеси.

СМЕСЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Состав смеси идеальных газов может характеризоваться как весовыми или молярными концентрациями, так и объемными долями каждого из составляющих смесь газов. Объемной долей r_j j-го компонента смеси называется отношение парциального объема данного компонента V_j (т. е. того объема, который имел бы этот газ, находясь в том же количестве под давлением, равным полному давлению смеси, и имея температуру ее) к сумме парциальных объемов ΣV_j всех компонентов смеси (равной, как мы увидим ниже, общему объему смеси V):

$$r_j=\frac{V_j}{\sum\limits_j V_j},$$

или, так как

$$V_j=\frac{G_jR_jT}{p},$$

$$r_j=\frac{G_jR_j}{\Sigma G_jR_j}=\frac{g_jR_j}{\Sigma g_jR_j}. \tag{5-41}$$

Имея в виду, что $G_jR_j = M_jR_\mu$, убеждаемся, что $r_j = z_j$.

Величину $\Sigma g_iR_j = R$ называют газовой постоянной смеси. Так как $R_\mu = \mu R = \mu_j R_j$, то можно выражение (5-40) переписать так:

$$z_j = r_j = g_j \frac{R_j}{R} = g_j \frac{\mu}{\mu_j}. \quad (5\text{-}41')$$

Это соотношение обычно используют для пересчета составов смеси (от массовых долей к объемным и т. п.).

Отсутствие взаимодействия между молекулами идеальных газов (или, точнее, исчезающе малая величина этого взаимодействия при сильном разрежении) обусловливает независимость свойств отдельных газов, составляющих смесь, и приводят к строгой аддитивности термодинамических величин (таких, как давление, внутренняя энергия, энтальпия и т. д.) по отношению к составляющим смесь газам.

Каждый из идеальных газов ведет себя в смеси так, как будто других газов не имеется. Поэтому давление каждого из входящих в состав смеси газов будет равно тому давлению, которое имел бы этот газ, находясь в том же количестве, в том же объеме и имея ту же температуру, что и в смеси; это давление называется **парциальным давлением** данного газа.

Парциальное давление j-го идеального газа равняется:

$$\left.\begin{aligned} p_j &= g_j G \frac{R_j T}{V}; \\ p_j &= z_j M \frac{\mu_j R_j T}{V}. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}42)$$

Общее давление p смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений составляющих смесь газов (закон Дальтона):

$$p = \Sigma p_j. \quad (5\text{-}43)$$

Подставив сюда значение p_j из (5-42), получим:

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{GT}{V} \Sigma g_j R_j; \\ p &= \frac{MT}{V} \Sigma z_j R_\mu. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}44)$$

Из уравнений (5-43) и (5-44) следует, что парциальное давление j-го газа может быть выражено через давление всей смеси следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} p_j &= z_j p = r_j p; \\ p_j &= g_j \frac{R_j}{R} p. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}45)$$

Парциальный объем V_j какого-либо входящего в состав смеси газа равняется:

$$\left.\begin{aligned} V_j &= g_j G R_j \frac{T}{p}; \\ V_j &= z_j M R_\mu \frac{T}{p}. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}46)$$

Из уравнений (5-44), (5-45) и (5-46) **следует, что общий объем V смеси идеальных газов равен сумме парциаль-**

ных объемов всех составляющих смесь газов (закон Амага):

$$V = \sum_j V_j. \tag{5-47}$$

Соответственно

$$V_j = z_j V = r_j V. \tag{5-48}$$

Плотность смеси $\rho = \frac{G}{v} = \frac{\Sigma G_j}{V}$ есть величина аддитивная, если плотности составляющих смесь газов берутся при их парциальных давлениях и температуре смеси. Это означает, что

$$\rho = \sum_j \rho_j (p = p_j, T).$$

Если же парциальные давления неизвестны, но зато известен состав смеси, ее давление и температура, то плотность смеси [учитывая, что $G = \rho V = \sum_j \rho_j (p, T) V_j$] следует подсчитывать по формуле

$$\rho = \sum_j r_j \rho_j (p = \Sigma p_j, T). \tag{5-49}$$

Внутренняя энергия U и энтальпия I смеси идеальных газов равняются:

$$U = \sum_j U_j; \tag{5-50}$$

$$I = \sum_j I_j, \tag{5-51}$$

где U_j и I_j — внутренняя энергия и энтальпия j-го газа.

Так как $U_j = z_j M U_{\mu j} = z_j U_{Mj}$, то уравнения (5-50) и (5-51) могут быть переписаны в следующем виде:

$$U = \sum_j z_j U_{Mj}; \tag{5-52}$$

$$I = \sum_j z_j I_{Mj}. \tag{5-53}$$

Из уравнений (5-52) и (5-53) следует, что внутренняя энергия и энтальпия смеси идеальных газов равны сумме произведений соответственно внутренней энергии $U_{M,j}$ и энтальпии $I_{M,j}$ каждого из входящих в состав смеси газов, взятого в количестве киломолей, равном общему числу киломолей смеси M, и имеющего ту же температуру T и тот же объем V (а, следовательно, и то же давление p, что и вся смесь), на молярную концентрацию его z_j.

Если перейти в уравнениях (5-52) и (5-53) от значений внутренней энергии $U_{M,j}$ и энтальпии $I_{M,j}$, отнесенных к M киломолей, к молярным или удельным значениям их и принять во внимание, что внутренние энергия и энтальпия идеальных газов не зависят от давления и являются функцией только температуры, то получим.

$$\left.\begin{aligned} U_\mu (T) &= \sum_j z_j U_{\mu,j} (T), \ \text{дж/кмоль}; \\ u (T) &= \sum_j g_j u_j (T), \ \text{дж/кг}; \end{aligned}\right\} \tag{5-54}$$

$$\left.\begin{aligned} I_\mu (T) &= \sum_j z_j I_{\mu,j} (T), \ \text{дж/кмоль}; \\ i (T) &= \sum_j g_j i (T), \ \text{дж/кг}. \end{aligned}\right\} \tag{5-55}$$

Здесь $U_{\mu,j}$, $I_{\mu,j}$ и соответственно u_j и i_j берутся (обычно из таблиц термодинамических функций газов в идеальном состоянии) при температуре смеси T.

Из уравнений (5-54) и (5-55), учитывая, что теплоемкости C_V и C_p выражаются через частные производные от U и I по T, вытекает аддитивность молярных теплоемкостей:

$$\left.\begin{aligned} C_{V\mu} &= \sum_j z_j C_{V\mu,j} \\ C_{p\mu} &= \sum_j z_j C_{p\mu,j} \end{aligned}\right\}. \tag{5-56}$$

Энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий газов, входящих в состав смеси:

$$S = \sum_j S_j. \tag{5-57}$$

Энтропия j-го идеального газа, как известно, равна:

$$S_j = (C_{p\mu,j} \ln T - R_\mu \ln p_j + S_{\mu,0}) M_j.$$

Так как $p_j = z_j p$, то

$$S_j = (C_{p\mu,j} \ln T - R_\mu \ln p + S_{\mu0,j}) M_j - M_j R_\mu \ln z_j.$$

Умножив и разделив правую часть полученного выражения на общее число молей M, получим:

$$S_j = z_j S_{Mj} - M R_\mu z_j \ln z_j, \tag{5-58}$$

что при подстановке в уравнение (5-57) даст:

$$S = \Sigma z_j S_{Mj} - M R_\mu \Sigma z_j \ln z_j. \tag{5-59}$$

Из уравнения (5-58) следует, что энтропия смеси, находящейся под давлением p и имеющей температуру T, равняется сумме произведений энтропии $S_{M,j}$ каждого из входящих в состав смеси газа, взятого в количестве общего числа молей M при температуре и полном давлении смеси, на молярную концентрацию z_j данного газа, за вычетом произведения общего числа молей M смеси на универсальную газовую постоянную R_μ, и сумму произведений молярных концентраций каждого из составляющих смесь газов на натуральный логарифм молярной концентрации его.

Первый член правой части выражения (5-59) для S численно равен сумме энтропий всех отдельно взятых газов при одинаковых температурах и давлениях T и p (равных температуре и давлению смеси), т. е. представляет собой суммарное значение энтропии до смешения S_1.

Второй член правой части уравнения (5-59) представляет собой произведение так называемой энтропии смешения

$$\Delta S_{\text{см}\,\mu} = -R_\mu \Sigma z_j \ln z_j \tag{5-60}$$

на число молей смеси. Так как $z_j < 1$, то $\Delta S_{\text{см}} > 0$.

Таким образом, приращение энтропии в результате адиабатического смешения идеальных газов, имеющих вначале одинаковые давление и температуру, равняется:

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{см}}, \tag{5-61}$$

где $\Delta S_{\text{см}}$ определяется из уравнения (5-60).

Следует отметить, что выражение (5-60) для энтропии смешения справедливо только в случае смешения двух различных по своей природе газов. Если бы оба газа были одинаковыми, то общая энтропия после смешения газов имела бы то же самое значение, что и до смешения, и изменение энтропии было бы равно нулю.

Изменение энтропии при смешении различных газов связано с физическим различием молекул смешивающихся газов и обусловлено тем, что для отделения молекул одного газа от молекул другого после смешения их необходимо затратить определенную работу. Наоборот, в случае одинаковых молекул отделение некоторого количества их не требует затраты работы, и поэтому изменение энтропии при смешении двух одинаковых газов, имеющих одинаковые давление и температуру, равно нулю.

Уравнение (5-60) выражает собой так называемый парадокс Гиббса, согласно которому при смешении двух различных идеальных газов, имеющих одинаковые давление и температуру, энтропия их независимо от степени различия между газами возрастает на одну и ту же величину $\Delta S_{см}$, тогда как при смешении тождественных газов изменение энтропии ΔS равняется нулю. Другими словами, возрастание энтропии при переходе от газов со сколь угодно малой степенью различия к тождественным газам скачком изменяется от постоянного значения $\Delta S_{см}$ до нуля.

ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

Влажным воздухом называют смесь сухого (т. е. не содержащего влаги) воздуха и водяного пара.

Смесь, состоящую из сухого воздуха и перегретого водяного пара, называют ненасыщенным влажным воздухом; смесь, состоящую из сухого воздуха и насыщенного водяного пара, — насыщенным влажным воздухом.

Поскольку обычно процессы во влажном воздухе происходят при сравнительно низких давлениях (близких к атмосферному), свойства влажного воздуха с достаточной для практики точностью могут описываться уравнениями идеальных газов.

Влагосодержанием d называют количество водяного пара (в граммах), содержащегося в 1 *кг* сухого воздуха.

Молярным влагосодержанием z называют отношение числа киломолей водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к числу киломолей сухого воздуха:

$$z = \frac{d}{1\,000} \cdot \frac{\mu_{воз}}{\mu_{H_2O}},$$

или

$$z = 0{,}00161 d. \tag{5-62}$$

Абсолютной влажностью называется масса водяного пара, содержащегося в 1 $м^3$ влажного воздуха.

Относительная влажность φ равна отношению плотности водяного пара ρ_{H_2O} во влажном воздухе к максимально возможной плотности водяного пара $\rho_{H_2O}^{макс}$ при данных давлении и температуре смеси:

$$\varphi = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^{макс}}. \tag{5-63}$$

Если считать водяной пар идеальным газом, то

$$\varphi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{макс}}, \tag{5-64}$$

где p_{H_2O} — парциальное давление водяного пара, содержащегося во влажном воздухе; $p_{H_2O}^{макс}$ — максимально возможное давление водяного пара.

Если температура влажного воздуха ниже или равна температуре насыщения водяного пара при давлении влажного воздуха, то $p_{H_2O}^{макс}$ равно соответствующему температуре смеси давлению насыщения водяного пара p_s. Если же температура влажного воздуха выше температуры насыщения, соответствующей давлению влажного воздуха, то $p_{H_2O}^{макс}$ равно давлению смеси p (поскольку в этих условиях максимальное содержание влаги будет достигнуто тогда, когда весь влажный воздух будет состоять из одного пара).

Плотность влажного воздуха согласно уравнениям для смеси идеальных газов равна:

$$\rho = \rho_{H_2O} + \rho_{воз},$$

если плотности пара и сухого воздуха взяты при их парциальных давлениях, сумма которых равна давлению смеси ($p = p_{H_2O} + p_{воз}$). После некоторых преобразований получится следующая расчетная формула:

$$\rho = \frac{1}{T}\left(\frac{p}{287} - 0{,}00132\varphi p_{H_2O}^{макс}\right), \ \frac{кг}{м^3}. \quad (5\text{-}65)$$

Используя (5-65), при помощи уравнения Клапейрона можно вычислить значение газовой постоянной для влажного воздуха:

$$R = \frac{287}{1 - 0{,}379\frac{\varphi p_{H_2O}^{макс}}{p}}, \ \frac{дж}{кг \cdot град}.$$

Здесь p следует брать в $н/м^2$, T — в °К и φ — в долях единицы.

В сушильной практике часто встречается процесс, при котором открытая поверхность воды обдувается потоком влажного воздуха.

Непосредственно у поверхности воды воздух всегда насыщен, поэтому влагосодержание воздуха у поверхности воды определяется давлением насыщенного водяного пара при данной температуре воды.

Пусть поток влажного воздуха имеет то же влагосодержание, что и слой воздуха у поверхности. Если воздух в потоке не насыщен, то равенство влагосодержаний может иметь место только при условии, что температура воздуха выше температуры воды. Равенство влагосодержаний означает, что ни испарение, ни конденсация в начальный момент процесса происходить не будут. Однако вследствие различия температур воздуха и воды к воде будет переходить тепло от воздуха, температура ее начнет повышаться, в результате чего повысится влагосодержание слоя у поверхности и, следовательно, начнется испарение с поверхности воды.

По мере нагревания воды разность температур между воздухом и водой будет убывать и поэтому уменьшится приток тепла к воде; с другой стороны, будет увеличиваться разность влагосодержаний слоя воздуха, прилегающего к поверхности, и основного потока воздуха, т. е. будет увеличиваться интенсивность испарения. Оба эти фактора будут действовать в одном направлении, ограничивая возрастание температуры воды. Температура воды перестанет изменяться тогда, когда все тепло, притекающее от воздуха, будет целиком затрачиваться на испарение.

Температура воды, устанавливающаяся в результате описанного процесса, носит название **температуры мокрого термометра** и обозначается через $T_{мт}$. Поскольку воздух в потоке не насыщен, очевидно, что температура мокрого термометра, соответствующая данному состоянию воздуха, всегда ниже температуры воздуха.

Если в ограниченный объем воздуха ввести достаточно большое количество воды, то по прошествии некоторого времени воздух насытится водяным паром. Так как теплообмен происходит только между водой и воздухом (предполагается, что отвод тепла вовне отсутствует), то процесс насыщения воздуха является адиабатическим. В результате этого процесса температура воздуха будет снижаться, приближаясь к температуре воды. Установившуюся температуру, которую воздух принимает в конце процесса насыщения, называют **температурой адиабатического насыщения воздуха**.

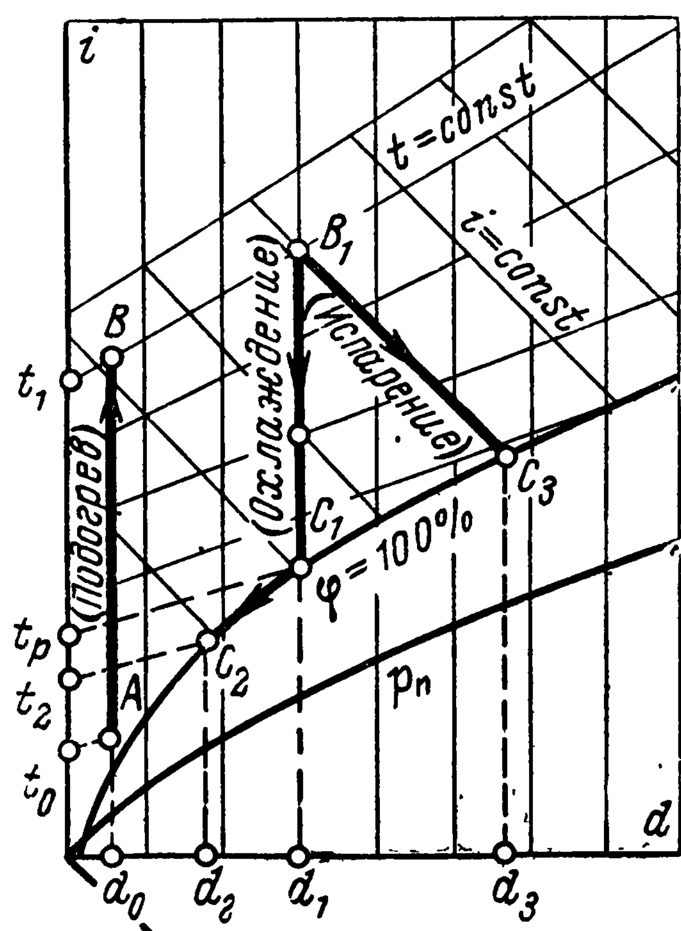


Рис. 5-8.

Для расчетов, связанных с влажным воздухом, применяется $i—d$ диаграмма влажного воздуха, предложенная Рамзиным.

По оси ординат $i—d$ диаграммы (рис. 5-8) откладывают энтальпию влажного воздуха, приходящуюся на 1 *кг* содержащегося в нем сухого воздуха, а по оси абсцисс — влагосодержание в граммах на 1 *кг* сухого воздуха. Для лучшего использования площади диаграммы оси координат располагают под углом 135°.

На диаграмме наносятся линии постоянных относительных влажностей, температур и энтальпий влажного воздуха, а также граничная кривая $\varphi=100\%$ и кривая зависимости парциального давления водяного пара от влагосодержания.

Диаграмма строится для давления влажного воздуха, равного 745 *мм рт. ст.*, что примерно соответствует среднему барометрическому давлению в центральных областях Советского Союза. С достаточной для практических целей точностью этой диаграммой можно пользоваться во всех случаях, когда процессы с влажным воздухом происходят при атмосферном давлении.

Процесс нагревания влажного воздуха изображается на $i—d$ диаграмме вертикальной прямой, так как в этом случае влагосодержание воздуха не меняется, т. е. $d=\text{const}$. На рис. 5-8 этот процесс изображен отрезком AB.

Процесс охлаждения влажного воздуха без добавления водяного пара также протекает при $d=\text{const}$ (отрезок B_1C_1). Однако это будет справедливо только до тех пор, пока относительная влажность будет меньше 100%. При достижении линии $\varphi=100\%$ (точка C_1) водяной пар во влажном воздухе станет насыщенным, а при дальнейшем охлаждении начнется его конденсация; при этом влагосодержание влажного воздуха будет уменьшаться. Процесс конденсации можно условно считать проходящим по линии $\varphi=100\%$ (например, от точки C_1 до точки C_2). Количество воды, образовавшейся в результате конденсации и приходящейся на 1 *кг* сухого воздуха, будет равно разности влагосодержаний в точках C_1 и C_2, т. е. $d_1—d_2$. Процесс испарения воды в условиях постоянного давления влажного воздуха, если принять энтальпию воды в жидкой фазе равной нулю, будет происходить при постоянной энтальпии влажного воздуха и изобразится на $i—d$ диаграмме отрезком B_1C_3.

Действительно, испарение воды происходит за счет тепла воздуха, т. е. увеличение энтальпии воды в точности равно уменьшению энтальпии сухого воздуха, и поэтому энтальпия влажного воздуха остается без изменений. При этом количество сухого воздуха, содержащееся во влажном воздухе, также остается неизменным. А поскольку энтальпию влажного воздуха относят к 1 *кг* сухого воздуха, то и она будет в процессе испарения постоянной.

Весьма важный для практики процесс смешения двух потоков влажного воздуха можно легко исследовать при помощи i—d диаграммы. Пусть в камеру смешения по двум каналам поступают два потока влажного воздуха с количествами сухого воздуха в них соответственно G_1 и G_2 *кг/сек*. Первый поток имеет параметры d_1, T_1, i_1, второй поток— d_2, T_2, i_2. В результате смешения из камеры выходит влажный воздух, содержащий G *кг/сек* сухого воздуха с параметрами d, T, i. Очевидно, что

$$G = G_1 + G_2.$$

Общее количество влаги после смешения двух потоков равно:

$$Gd = G_1 d_1 + G_2 d_2.$$

Поскольку смешение происходит без подвода и отвода тепла и при отсутствии полезной внешней работы, согласно уравнению (2-9)

$$Gi = G_1 i_1 + G_2 i_2.$$

Обозначив G_1/G через g, а G_2/G через g_2, найдем:

$$g_1 = \frac{d_2 - d}{d_2 - d_1}; \quad g_2 = \frac{d - d_1}{d_2 - d_1}.$$

Исключив из предшествующих уравнений G_1 и G_2, получим:

$$\frac{i_2 - i_1}{d_2 - d_1} = \frac{i - i_1}{d - d_1}. \tag{5-66}$$

Отсюда видно, что точка M (рис. 5-9), характеризующая состояние влажного воздуха после смешения, лежит на прямой, соединяющей точки исходных состояний влажного воздуха *1* и *2*, и делит отрезок *1*—*2* в отношении $g_1 : g_2$ по правилу рычага.

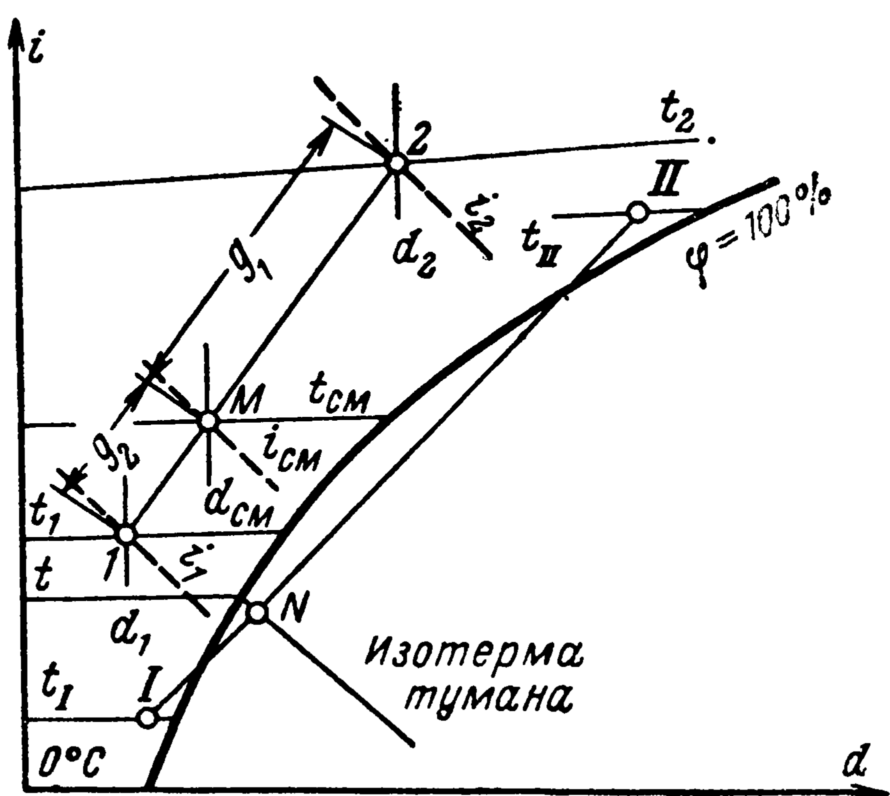


Рис. 5-9.

Выше был разобран случай, когда при смешении двух потоков ненасыщенного влажного воздуха в результате смешения получается также ненасыщенный влажный воздух. Бывает, однако, и так, что в результате смешения воздух оказывается насыщенным, т. е. из него выпадает жидкая фаза. Последний случай наглядно иллюстрируется на рис. 5-9 смешением двух потоков с параметрами, соответствующим точкам *I* и *II*. В этом случае состояние влажного воздуха после смешения определяется точкой N, лежащей ниже линии $\varphi = 100\%$. В точке N влажный воздух содержит как сухой насыщенный пар, так и жидкую фазу.

При смешении двух потоков влажного воздуха с подводом тепла состояние смеси определится точкой M (рис. 5-10); энтальпия в этой точке будет больше на величину $Q/G_{см}$ по сравнению с адиабатическим смешением.

СМЕШЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ

Смесь из нескольких газообразных (а также жидких) тел может быть получена одним из следующих способов: а) смешением в объеме; б) смешением в потоке; в) смешением путем заполнения объема потоком.

Для простоты рассуждений предположим вначале, что смешиваются лишь два компонента; все более сложные случаи могут быть сведены к рассматриваемому случаю смешения двух компонентов путем последовательного добавления нового компонента к уже имеющейся смеси.

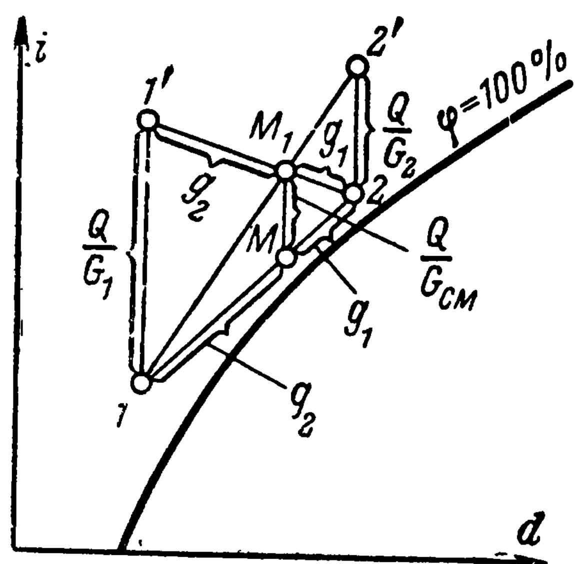


Рис. 5-10.

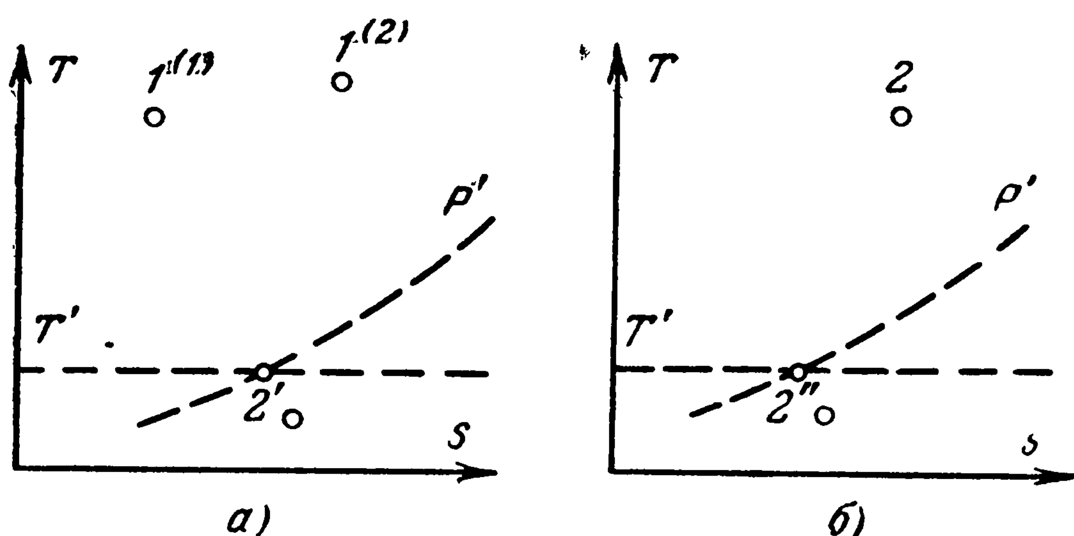


Рис. 5-11.

К любому случаю смешения применимы уравнения (2-8) и (2-9), выражающие первое начало термодинамики.

В том случае, когда рассматривается смешение в потоке, можно применять и уравнение (2-57), переписанное следующим образом:

$$L'_{тех}+E_2^{кин}-E_1^{кин}=Q+I_1-I_2. \tag{5-67}$$

Здесь $E_2^{кин}-E_1^{кин}=\dfrac{w_2^2-w_1^2}{2}$ — изменение кинетической энергии движущегося тела. Сравнивая (5-67) и уравнение первого начала (2-9), можно заключить, что сумма технической работы в потоке и приращения кинетической энергии равна полезной внешней работе L'.

Процесс смешения, будучи необратимым процессом, приводит к потере работоспособности.

Чтобы определить величину потери работоспособности, воспользуемся T—s диаграммой для смешивающихся тел и смеси их (рис. 5-11). На рис. 5-11,*а*, точки $1^{(1)}$ и $1^{(2)}$ изображают начальные состояния обоих тел до смешения; точка 2 на рис. 5-11,*б* изображает состояния обоих тел после смешения, т. е. состояние смеси.

В начальном состоянии оба тела обладают работоспособностями $l'^{(1)}_0$ и $l'^{(2)}_0$, равными соответственно разностям эксергий в начальном состоянии и состоянии равновесия с окружающей средой (точка $2'_0$):

$$l'^{(1)}_0=э_1^{(1)}-э_{2'_0}^{(1)};$$

$$l'^{(2)}_0=э_1^{(2)}-э_{2'_0}^{(2)},$$

где $э=i-T's$.

Суммарная работоспособность обоих тел до смешения равняется:

$$g^{(1)}l_0'^{(1)}+g^{(2)}l_0'^{(2)}.$$

Смесь обладает работоспособностью l'_0, равной разности эксергий в состояниях 2 и $2''_0$ (точка $2''_0$ не совпадает с точкой $2'_0$; в этих точках давления и температуры каждого из смешивающихся тел и их смеси одинаковы, но энтропии различны):

$$l'_0=э_2-э_{2''_0}.$$

Обычно процесс смешения происходит без совершения полезной работы над внешним объектом, так что $l'=0$ (возможен, однако, случай, когда из-за изменения давления в результате смешения интеграл $-\int v\,dp$, выражающий полезную внешнюю работу, будет не равен нулю; этот случай должен быть рассмотрен отдельно). Поэтому разность работоспособности смеси и суммарной работоспособности обоих тел до смешения составит потерю работоспособности $\Delta l'_0$ из-за необратимого характера процесса смешения.

Таким образом,

$$\Delta l'_0=g^{(1)}l_0'^{(1)}+g^{(2)}l_0'^{(2)}-l'_0. \qquad (5\text{-}68)$$

Учитывая, что из точки $2''_0$ путем обратимого изотермически-изобарического разделения смеси можно перейти в точку $2'_0$, находим следующее соотношение между значениями энтропии и энтальпии в точках $2''_0$ и $2'_0$:

$$T'\,[s_{2''_0}-(g^{(1)}s_{2'_0}^{(1)}+g^{(2)}s_{2'_0}^{(2)})]=i_{2''_0}-(g^{(1)}i_{2'_0}^{(1)}+g^{(2)}i_{2'_0}^{(2)}).$$

Подставив далее в выражение (5-68) для потери работоспособности значения $l_0'^{(1)}$, $l_0'^{(2)}$, l'_0 и воспользовавшись полученным соотношением для энтропий в точках $2''_0$ и $2'_0$, после несложных преобразований найдем:

$$\Delta l'_0=(g^{(1)}i_1^{(2)}+g^{(2)}i_1^{(2)}-i_2)-T'\,(g^{(1)}s_1^{(1)}+g^{(2)}s_2^{(2)}-s_2). \qquad (5\text{-}69)$$

При адиабатическом смешении без совершения полезной внешней работы энтальпия, как это видно из основного уравнения (5-67), не меняется; поэтому первый член выражения (5-69), представляющий собой изменение энтальпии при смешении, равняется нулю. Второй член, как легко видеть, представляет собой изменение энтропии системы $\Delta S_{см}$, умноженное на T' и отнесенное к единице массы смеси, т. е. $T'\Delta s_{см}$.

При адиабатическом смешении окружающая среда не обменивается со смешивающимися телами теплом, и поэтому энтропия окружающей среды не изменяется; вследствие этого изменение энтропии всей расширенной системы ΔS^*, т. е. смешивающихся тел и окружающей среды, будет равно $G\Delta s_{см}$, т. е.

$$\Delta S^*=G\Delta s_{см}.$$

Таким образом,

$$\Delta l'_0=T'\Delta s_{см},$$

т. е. **потеря работоспособности при адиабатическом смешении равняется произведению абсолютной температуры окружающей среды на приращение энтропии всей системы**, отнесенное к единице массы смеси. Это определение соответствует общим формулам (5-5) и (3-46).

Указанное соотношение имеет силу и для более сложного случая неадиабатического смешения. Это прямо вытекает из формулы (3-46); можно, кроме того, вывести это соотношение непосредственно аналогично тому, как это было сделано выше для адиабатического смешения.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ

При изотермическом смешении температура смешивающихся тел поддерживается неизменной за счет внешнего источника тепла постоянной температуры.

Рассмотрим первый, простейший случай смешения — смешение в объеме, когда два смешивающихся газа вначале занимают в сосуде объема V части, равные $V_1^{(1)}$ и $V_1^{(2)}$ (рис. 5-12).

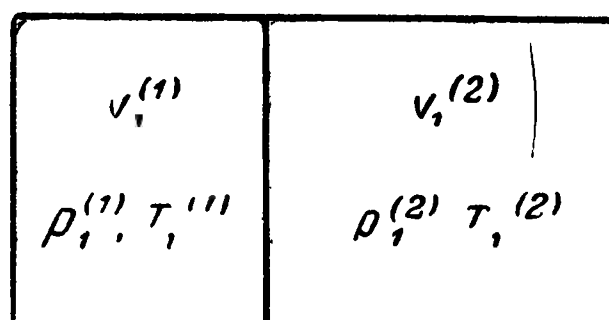


Рис. 5-12.

Стенки сосуда, в котором находится газ, предполагаются абсолютно жесткими; поэтому $dL=p\ \ dv=0$, т. е. работа L при смешении не производится. Кроме того, в рассматриваемом случае оба газа в начальном и конечном состояниях неподвижны и поэтому $E_1^{\text{кин}}=E_2^{\text{кин}}=0$.

Из уравнения первого начала термодинамики следует, что при изотермическом смешении

$$Q=U_2-U_1. \qquad (5\text{-}70)$$

Здесь U_1 и U_2 — значения внутренней энергии смешивающихся тел в начальном и конечном состояниях:

$$U_1=G[g^{(1)}u_1^{(1)}(v_1^{(1)}T_1)+g^{(2)}u_1^{(2)}(v_1^{(2)},\ T_1)];\ U_2=Gu_2(v_2,\ T_1),$$

где $v_2=V/G,\ v_1^{(1)}=V_1^{(1)}/G^{(1)};\ \ v_1^{(2)}=V_1^{(2)}/G^{(2)}$.

Если известны аналитические выражения для внутренней энергии каждого из тел в отдельности и их смеси в зависимости от объема и температуры, то по их значениям легко определить количество тепла Q, которое нужно подвести или, наоборот, отвести для поддержания при смешении постоянной температуры.

Предположим, например, что смешиваются идеальные газы. В этом случае

$$U_1^{(1)}=G^{(1)}(c_v^{(1)}T_1+u_0^{(1)});\ \ U_1^{(2)}=G^{(2)}(c_v^{(2)}T_1+u_0^{(2)});$$

$$U_2=G^{(1)}c_v^{(1)}T_1+G^{(2)}c_v^{(2)}T_1+G^{(1)}u_0^{(1)}+G^{(2)}u_0^{(2)}.$$

Поэтому $Q=0$ (а также $dQ=0$), т. е. изотермическое смешение идеальных газов является вместе с тем адиабатическим; количественные зависимости для последнего приводятся ниже.

Рассмотрим более подробно процесс смешения двух газообразных (или жидких) тел. Убедимся прежде всего, что количество тепла, которое нужно подвести к смешивающимся телам для поддержания постоянной температуры, будет меньше того количества тепла, которое требуется для обратимого перевода обоих тел из начального состояния в состояние, достигаемое ими при смешении. Осуществим следующий воображаемый обратимый процесс перевода обоих тел из начального состояния 1 в конечное состояние 2, который в дальнейшем будем называть обратимым смешением. Предположим, что оба тела разделены вначале двумя сдвинутыми до одного и того же положения полупроницаемыми (т. е. избирательно проницаемыми) поршнями $П^{(1)}$ и $П^{(2)}$. Поршень $П^{(1)}$ проницаем для первого тела и непроницаем для второго; поршень $П^{(2)}$, наоборот, проницаем для второго и непроницаем для перво-

го тела. Перемещая достаточно медленно поршень $П^{(1)}$ влево, а поршень $П^{(2)}$ вправо, можно осуществить процесс смешения обоих тел вполне обратимо. На поршень $П^{(1)}$ действует со стороны второго тела сила $p^{(2)}\Omega$ (где Ω — площадь поршня), а на поршень $П^{(2)}$ — сила $p^{(1)}(\Omega)$; поэтому при перемещении обоих поршней до отказа обоими телами будет произведена работа изменения объема, равная:

$$L = \int_{V_1^{(1)}, T_1}^{V, T_1} p^{(1)}\, dV + \int_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} p^{(2)}\, dV.$$

Из этого следует, что при обратимом смешении к смешивающимся телам нужно подвести количество тепла

$$Q_{обр} = U_2 - U_1 + \int_{V_1^{(1)}, T_1}^{V, T_1} p^{(1)}\, dV + \int_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} p^{(2)}\, dV.$$

Соответственно этому изменение энтропии в результате смешения, равное:

$$\int_1^2 T\, dS = U_2 - U_1 + L,$$

вследствие того что $T = \text{const}$, составит:

$$S_2 - S_1 = U_2 - (U_1^{(1)} + U_1^{(2)}) + \int_{V_1^{(1)}, T_1}^{V_2, T_1} p^{(1)}\, dV + \int_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} p^{(2)}\, dV.$$

Здесь: S_1 — суммарная энтропия обоих смешивающихся тел в начальном состоянии, т. е. до смешения, равная $S_1^{(1)} + S_1^{(2)}$; S_2 — энтропия смеси обоих тел.

При действительном процессе смешения $Q = U_2 — U_1$, т. е.

$$Q < Q_{обр}.$$

Этот результат является в достаточной степени очевидным. При необратимом смешении работа не производится, тогда как при обратимом смешении $L > 0$; соответственно этому Q в первом случае будет меньше, чем во втором.

Приведенное выше выражение для работы изменения объема, производимой при обратимом изотермическом смешении, определяет также работу изотермического разделения двухкомпонентной газовой смеси на составляющие газа. Это разделение осуществляется посредством обратного движения поршней $П^{(1)}$ и $П^{(2)}$, вследствие чего работа разделения равна $—L$.

В случае идеальных газов, каждый из которых взят в количестве 1 *кмоль*, работа изотермического разделения с учетом того, что $V_1^{(1)} = V_1^{(2)} = V/2$, равняется:

$$L = -R_\mu T_1 \left\{ \int_{V_1^{(1)}, T_1}^{V, T_1} \frac{dV}{V} + \int_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} \frac{dV}{V} \right\} = -2R_\mu T_1 \ln 2.$$

АДИАБАТИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ

При адиабатическом смешении к смешивающимся телам не подводится (или от них не отводится) тепло, т. е. $Q = 0$. Если к тому же адиабатическое смешение происходит без совершения работы расширения L или внешней технической работы в потоке $L'_{тех}$, то уравнения

(2-8) и (5-67) первого начала термодинамики значительно упрощаются и принимают следующий вид:

$$U_1 = U_2; \tag{5-71}$$

$$E_2^{\text{кин}} - E_1^{\text{кин}} = I_1 - I_2. \tag{5-72}$$

Вследствие необратимого характера процесса адиабатического смешения энтропия смеси возрастает на положительную величину:

$$S_2 - S_1 = \Delta S.$$

Увеличение энтропии при адиабатическом смешении происходит как вследствие собственно смешения различных по своей природе газов или жидкостей (т. е. диффузии их), так и за счет выравнивания неодинаковых вначале давлений и температур смешивающихся тел; при равенстве начальных давлений и температур смешивающихся тел

$$\Delta S = \Delta S_{\text{см}}.$$

Величина ΔS численно равна приращению энтропии ΔS^* всей системы, т. е. смешивающихся тел и окружающей среды, в результате смешения. Действительно, приращение энтропии всей системы ΔS^* состоит из приращения энтропии смешивающихся тел, равного ΔS, и изменения энтропии окружающей среды $\Delta S'$; вследствие адиабатического характера процесса окружающая среда не получает тепла от смешивающихся тел, так что $\Delta S' = 0$, и поэтому $\Delta S^* = \Delta S$.

Необратимость процесса адиабатического смешения приводит к потере работоспособности, тем большей, чем больше возрастание энтропии ΔS^*.

Первый способ смешения (смешение в объеме). При смешении первым способом смешивающиеся тела до и после смешения находятся в одном и том же объеме V (рис. 5-12), равном сумме начальных объемов $V_1^{(1)}$ и $V_2^{(2)}$.

Так как стенки, ограничивающие объем V, предполагаются абсолютно жесткими, то работа расширения L равняется нулю.

Учитывая, что в рассматриваемом случае кинетическая энергия отсутствует, на основании уравнения (5-71) получим:

$$U_1^{(1)} + U_1^{(2)} = U_2,$$

или

$$G^{(1)} u_1^{(1)} + G^{(2)} u_1^{(2)} = G u_2. \tag{5-73}$$

Из этого уравнения, а также уравнений состояния смеси и смешивающихся тел могут быть определены параметры смеси. Пусть, например, смешаны два идеальных газа, первый из которых занимал до смешения объем V_1 и имел температуру $T_1^{(1)}$, а второй занимал объем V_2 при температуре $T_1^{(2)}$. Так как для идеального газа с постоянной теплоемкостью $u = c_v T + u_0$, то на основании уравнения

$$G^{(1)} (c_v^{(1)} T_1^{(1)} + u_0^{(1)}) + G^{(2)} (c_v^{(2)} T^{(2)} + u_0^{(2)}) =$$
$$= (G^{(1)} c_v^{(1)} + G^{(2)} c_v^{(2)}) T_2 + G^{(1)} u_0^{(1)} + G^{(2)} u_0^{(2)}.$$

Отсюда находим температуру T после смешения:

$$T_2 = \frac{G^{(1)} c_v^{(1)} T_1^{(1)} + G^{(2)} c_v^{(2)} T_1^{(2)}}{G^{(1)} c_v^{(1)} + G^{(2)} c_v^{(2)}},$$

или, если ввести массовые концентрации,

$$T_2=\frac{g^{(1)}c_v^{(1)}T_1^{(1)}+g^{(2)}c_v^{(2)}T_1^{(2)}}{g^{(1)}c_v^{(1)}+g^{(2)}c_v^{(2)}}.$$

Если начальные температуры и давления газов одинаковы, то

$$T_2=T_1^{(1)}=T_1^{(2)};\ p_2=(p_2^{(1)}+p_2^{(2)})=p_1.$$

Изменение энтропии S_2-S_1 в этом случае равна $\Delta S_{см}$ и составляет (в соответствии с результатами, полученными для изотермического смешения):

$$S_2-S_1=-R_\mu M\,(z^{(1)}\ln z^{(1)}+z^{(2)}\ln z^{(2)}),$$

где M — общее число киломолей смеси.

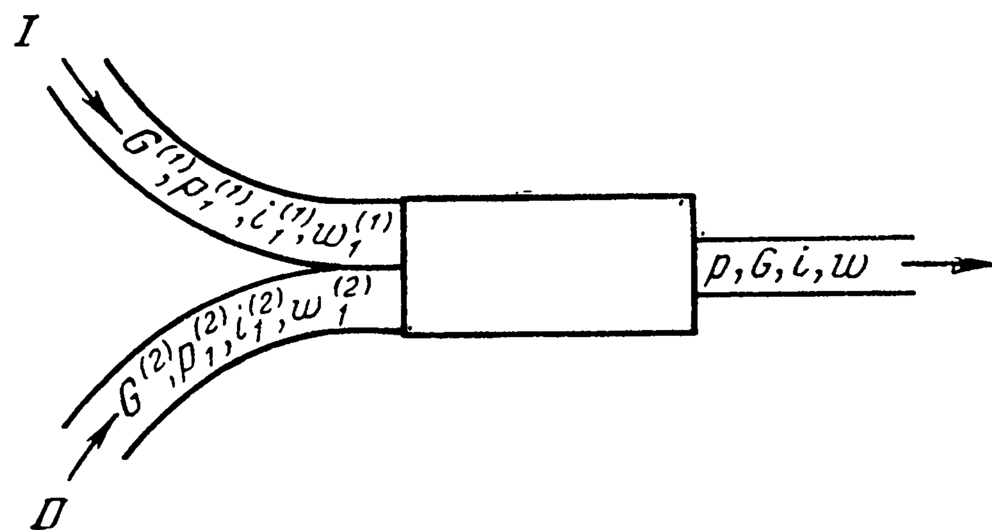


Рис. 5-13.

Потеря работоспособности в результате рассматриваемого процесса адиабатического смешения будет равна согласно (5-5):

$$\Delta l'_0=T'\Delta S_{см},$$

или

$$\Delta l'_0=-R_\mu M\,(z^{(1)}\ln z^{(1)}+z^{(2)}\ln z^{(2)})T'.$$

Второй способ смешения (смешение в потоке). Схема смешения в потоке представлена на рис. 5-13. Пусть по трубопроводу I в камеру смешения в единицу времени поступает G *кг* первого компонента с параметрами $p_1^{(1)}$, $T_1^{(1)}$, $w_1^{(1)}$, а по трубопроводу II — G *кг* второго компонента с параметрами $p_1^{(2)}$, $T_1^{(2)}$, $w_1^{(2)}$.

Если внешняя техническая работа равна нулю, то согласно уравнению (5-72) (нижний индекс 2 у величин, относящихся к смеси опускаем):

$$G^{(1)}\left(i_1^{(1)}+\frac{[w_1^{(1)}]^2}{2}\right)+G^{(2)}\left(i_1^{(2)}+\frac{[w_1^{(2)}]^2}{2}\right)=(G^{(1)}+G^{(2)})\left(i+\frac{w^2}{2}\right),$$

или

$$g^{(1)}\left(i_1^{(1)}+\frac{[w_1^{(1)}]^2}{2}\right)+g^{(2)}\left(i_1^{(2)}+\frac{[w_1^{(2)}]^2}{2}\right)=i+\frac{w^2}{2}.$$

В большом числе технически важных задач кинетическими энергиями вследствие малых скоростей течения можно пренебрегать по сравнению со значениями энтальпии соответствующих потоков; тогда

$$g^{(1)}i_1^{(1)}+g^{(2)}i_1^{(2)}=i.$$

В случае смешения идеальных газов определение параметров смеси оказывается наиболее простым. Примем, что c_p не зависит от температуры. Тогда, учитывая, что $i=c_pT+i_0$, найдем:

$$g^{(1)}(c_p^{(1)}T_1^{(1)}+i_0^{(1)})+g^{(2)}(c_p^{(2)}T_1^{(2)}+i_0^{(2)})=(g^{(1)}c_p^{(1)}+g^{(2)}c_p^{(2)})T+$$
$$+g^{(1)}i_0^{(1)}+g^{(2)}i_0^{(2)}$$

и

$$T=\frac{g^{(1)}c_p^{(1)}T_1^{(1)}+g^{(2)}c_p^{(2)}T_1^{(2)}}{g^{(1)}c_p^{(1)}+g^{(2)}c_p^{(2)}}.$$

Из уравнения (5-73) и условия возрастания энтропии (которое можно переписать в виде $s>g_1^{(1)}s_1^{(1)}+g^{(2)}s_1^{(2)}$) следует:

$$\frac{i-i_1^{(1)}}{s-s_1^{(1)}}<\frac{i^{(2)}-i_1^{(1)}}{s_1^{(2)}-s_1^{(1)}}. \quad (5\text{-}74)$$

Выражение (5-74) поддается простому графическому истолкованию. Так как уравнение

$$\frac{i-i_1^{(1)}}{s-s_1^{(1)}}=\frac{i_1^{(2)}-i_1^{(1)}}{s_1^{(2)}-s_1^{(1)}} \quad (5\text{-}75)$$

представляет собой уравнение прямой в координатах i—s, то из условия (5-74) следует, что точка, изображающая состояние смеси, располагается правее указанной прямой.

В том случае, когда смешиваются два потока одного и того же вещества, но с различными начальными параметрами, задача отыскания состояния смеси может быть весьма просто решена при помощи i—s диаграммы данного вещества. При смешении двух потоков одного и того же вещества диффузия отсутствует, и поэтому процесс смешения в предельном случае может быть обратимым. В этом предельном случае

$$s=g_1^{(1)}s_1^{(1)}+g_1^{(2)}s_1^{(2)},$$

что приводит к уравнению (5-75).

На рис. 5-14 точка A изображает состояние первого количества вещества, а точка B — состояние второго количества вещества перед смешением. Тогда в соответствии с уравнением (5-75) состояние смеси при обратимом смешении изобразится точкой M, лежащей на прямой AB, называемой «прямой смешения».

Так как

$$g^{(1)}=\frac{i-i_1^{(2)}}{i_1^{(1)}-i_1^{(2)}};\ g^{(2)}=\frac{i-i_1^{(1)}}{i_1^{(2)}-i_1^{(1)}},$$

то

$$\frac{g^{(1)}}{g^{2}}=\frac{i-i_1^{(2)}}{i_1^{(1)}-i}.$$

Воспользовавшись подобием треугольников BMa и MAb, найдем отсюда:

$$\frac{g^{(1)}}{g^{(2)}}=\frac{\overline{BM}}{\overline{AM}}.$$

Этот результат формулируется в виде следующего правила (называемого иногда «правилом рычага»): точка M, изображающая состояние смеси, полученной в результате обратимого адиабатического смешения двух потоков одного и того же вещества, делит «прямую смешения» на отрезки, обратно пропорциональные массовым долям смешивающихся потоков.

В случае необратимого адиабатического смешения точка M', изображающая состояние смеси, перемещается от точки обратимого смешения вправо вдоль изоэнтальпы $i=g^{(1)}i_1^{(1)}+g^{(2)}i_1^{(2)}$ до пересечения с изобарой, соответствующей давлению p после смешения. Отрезок MM' представляет собой прирост энтропии системы Δs^* в результате смешения.

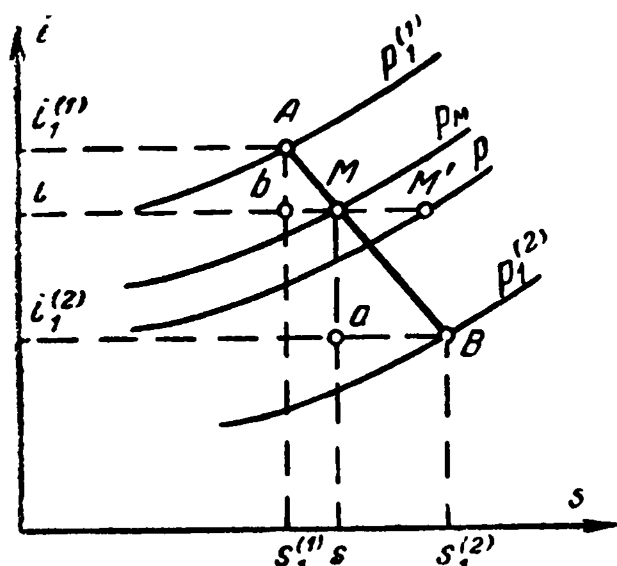


Рис. 5-14.

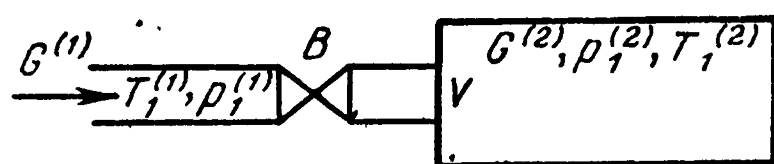


Рис. 5-15.

ния. Из рис. 5-14 видно, что чем больше необратимость процесса смешения, тем меньше конечное давление смеси. Этот результат вполне понятен, так как с увеличением степени необратимости потеря работоспособности возрастает, а энергия тел и, в частности, потенциальная энергия давления уменьшаются. Величина давления смеси заключена между $p_1^{(2)}$ и p_M при обратимом адиабатическом смешении. Стать больше p_M давление смеси не может, так как в этом случае энтропия смеси должна была бы уменьшиться по сравнению с суммарным значением энтропии до смешения, что при рассматриваемом адиабатическом процессе невозможно.

Третий способ смешения. Схема смешения путем заполнения объема потоком вещества показана на рис. 5-15. Вначале вентиль B закрыт и в объеме V находится $G^{(2)}$ *кг* второго компонента при давлении $p_1^{(2)}$ затем вентиль открывается и в объем устремляется поток первого компонента, давление которого перед вентилем поддерживается все время постоянным и равным $p_1^{(1)}$; после того как в объем войдет $G^{(1)}$ *кг* первого компонента вентиль B снова закроется. В итоге в объеме V оказывается смесь из $G^{(1)}$ *кг* первого и $G^{(2)}$ *кг* второго компонентов. Ясно, что давление $p_1^{(1)}$ первого компонента должно быть не меньше общего давления смеси p. Вследствие конечной разности давлений компонентов и диффузии процесс смешения будет необратимым.

Так как в рассматриваемом случае смешения общий объем, занимаемый первым и вторым компонентами, уменьшается от значения $G^{(1)}v_1^{(1)}+V$ до значения V, с чем сопряжена работа изменения объема, равная $G^{(1)}p_1^{(1)}v_1^{(1)}$, то согласно уравнению (2-8) первого начала

$$-G^{(1)}p_1^{(1)}v_1^{(1)}=G^{(1)}u_1^{(1)}+G^{(2)}u_1^{(2)}-(G^{(1)}+G^{(2)})\,u_1.$$

После несложных преобразований получим:

$$g^{(1)}i_1^{(1)}+g^{(2)}u_1^{(2)}=u. \tag{5-76}$$

Зная уравнения состояния каждого из смешивающихся веществ и смеси, а также аналитические выражения для теплоемкостей их, не составляет труда определить все параметры смеси. В частности, для случая смешения идеальных газов, полагая, что теплоемкость не зависит от температуры, находим из уравнения (5-76) температуру смеси:

$$T = \frac{g^{(1)}c_p^{(1)}T_1^{(1)} + g^{(2)}c_p^{(2)}T_1^{(2)}}{g^{(1)}c_v^{(1)} + g^{(2)}c_v^{(2)}}.$$

ГЛАВА ШЕСТАЯ
СВОЙСТВА ГАЗОВ И ПАРОВ

6-1. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Реальные газы при не очень малых плотностях отклоняются от уравнений Клапейрона—Менделеева и притом тем сильнее, чем больше плотность газа. Из уравнения Клапейрона, в частности, следует, что коэффициент сжимаемости $a = pv/RT$ равняется для любого газа единице. В действительности коэффициент сжимаемости является переменной величиной, принимающей в зависимости от давления и температуры значения и бо́льшие, и меньшие единицы, и только при малых давлениях он равен единице. Зависимость a для некоторых газов от давления при температуре $t = 0°$ С показана на рис. 6-1.

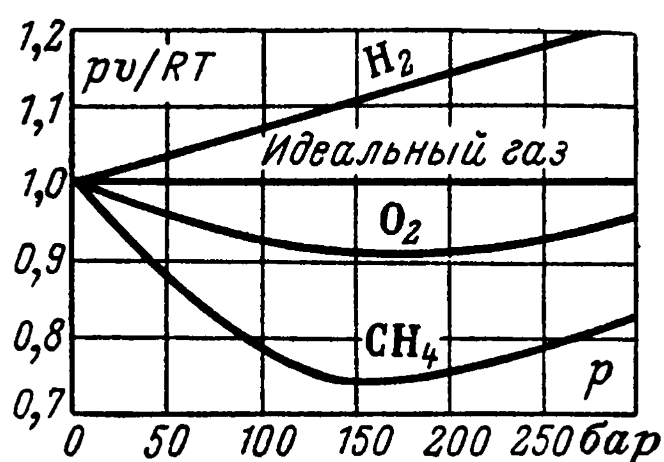


Рис. 6-1.

Отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов становится особенно заметным при рассмотрении зависимости величины pv от p при $T = \text{const}$.

На рис. 6-2 приведена $\frac{pv}{p_0v_0} - p$ диаграмма, построенная по экспериментальным данным для CO_2, а на рис. 6-3 $\frac{pv}{RT_0} - p$ диаграмма для воздуха (здесь v_0 — удельный объем при нормальных условиях: $p_0 = 760$ *мм рт. ст.*; $t_0 = 0°$ С).

Из уравнения Клапейрона следует, что изотермы идеального газа на $pv - p$ диаграмме $\left(\text{или, что то же самое, } \frac{pv}{p_0v_0} - p \text{ и } \frac{pv}{RT_0} - p \text{ диаграммах}\right)$ должны иметь вид прямых, параллельных оси абсцисс. В действительности изотермы всех газов представляют собой кривые, проходящие при не очень высоких температурах через минимум. С повышением температуры точки минимума изотерм смещаются сначала в сторону бо́льших давлений, а затем в противоположном направлении. Изотерма, у которой точка минимума лежит на оси ординат (т. е. при $p = 0$), как видно из рис. 6-3, весьма незначительно, особенно в своей начальной части, отличается от горизонтальной прямой. Из этого следует, что как на рассматриваемой изотерме, так и вблизи нее газ с достаточной степенью точности удовлетворяет уравнению состояния идеального газа.

Температура, соответствующая изотерме с точкой минимума на оси ординат, называется **т е м п е р а т у р о й Б о й л я** и обозначается $T_Б$.

При температурах, бо́льших температуры Бойля, изотермы имеют вид восходящих кривых.

Отступление свойств реальных газов от свойств идеальных газов обнаруживается не только при изучении сжимаемости газов, но также

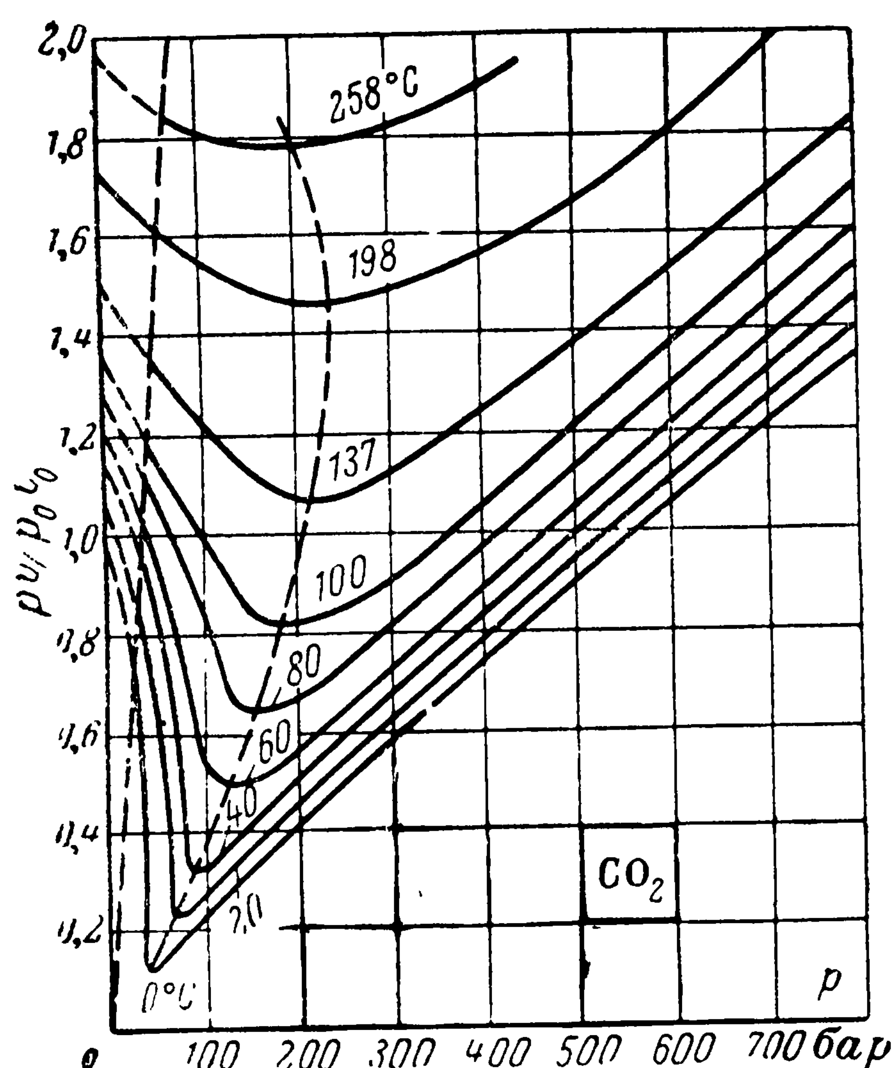


Рис. 6-2.

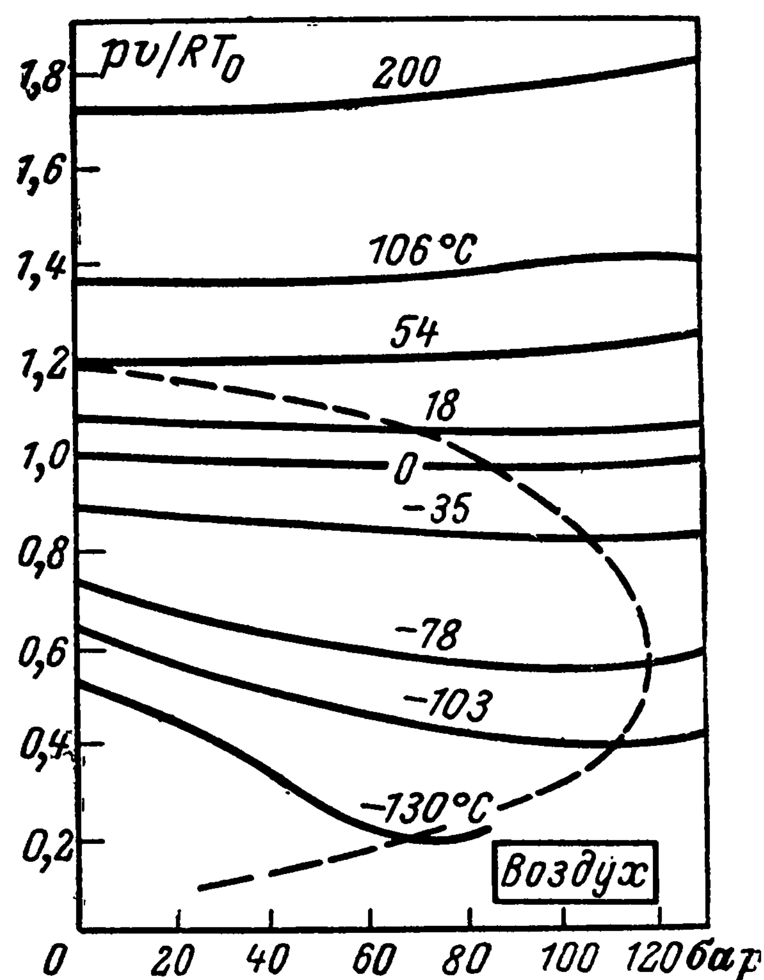


Рис. 6-3.

при изучении калорических свойств газов, например их теплоемкостей. Как было указано в гл. 2, теплоемкости c_v и c_p идеального газа не зависят от давления p (или объема v) и являются функциями только температуры T.

В действительности теплоемкости всех газов зависят от давления (или объема). Представление о виде этой зависимости для теплоемкости c_p при постоянном давлении дают рис. 6-4 и 6-5, относящиеся к водяному пару, а для теплоемкости c_v при постоянном объеме — рис. 6-6, относящийся к углекислому газу.

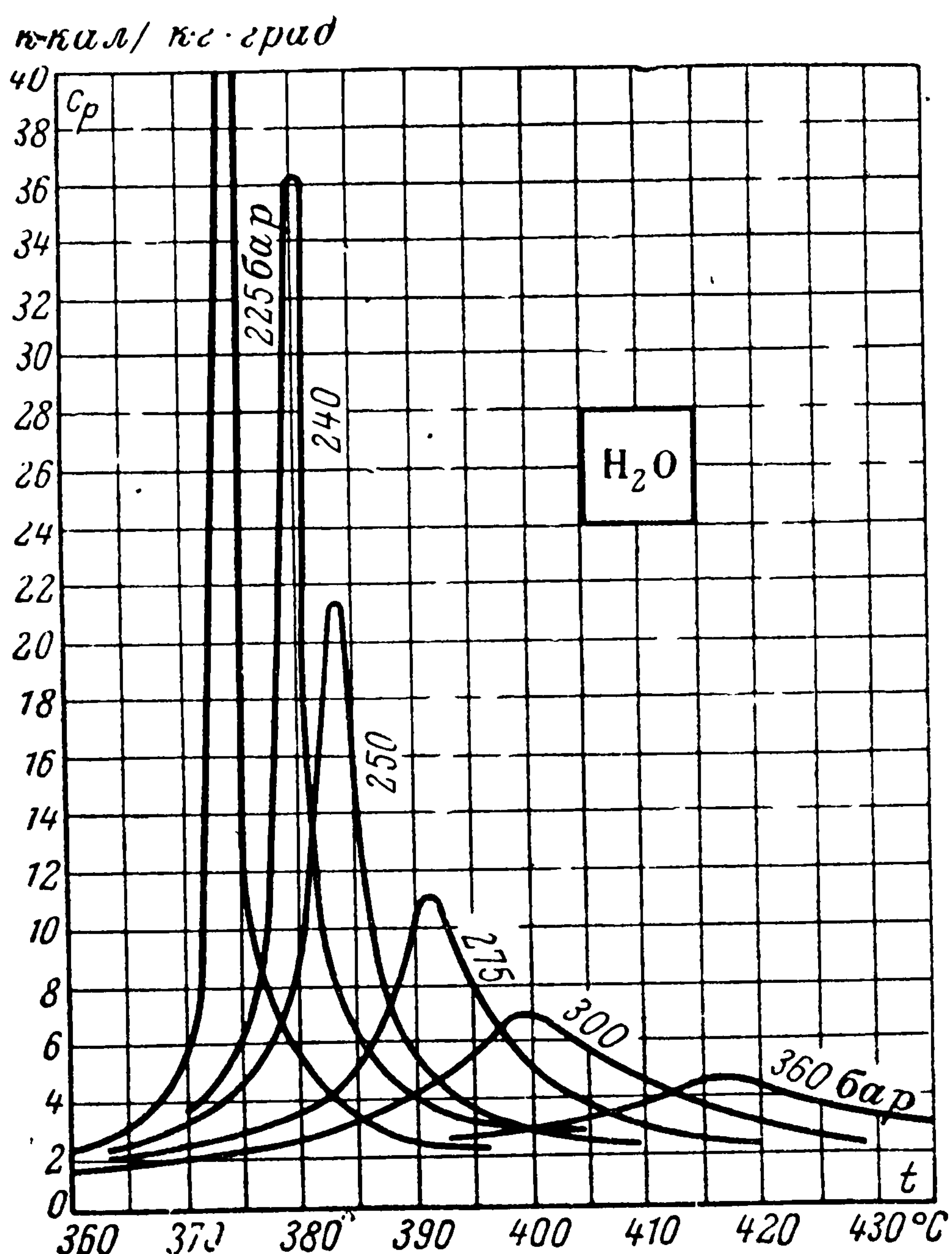


Рис. 6-4.

Как видно из рис. 6-4, изобары теплоемкости c_p проходят при сверхкритических давлениях через максимум: значение теплоемкости в точке максимума тем больше, чем меньше давление отличается от критического; с увеличением давления точка максимума смещается в область высоких температур. Из рис. 6-5 видно, что точки максимума имеются также на изотермах теплоемкости c_p.

В критической точке теплоемкость c_p обращается в бесконечность

Изотермы теплоемкости c_v также, как это видно из рис. 6-6, проходят через максимум, который достигается при значении объема, при-

мерно равного критическому объему; в критической точке теплоемкость c_v, по-видимому, имеет в соответствии с последними экспериментальными данными бесконечно большое значение (однако этот вопрос до конца еще не выяснен).

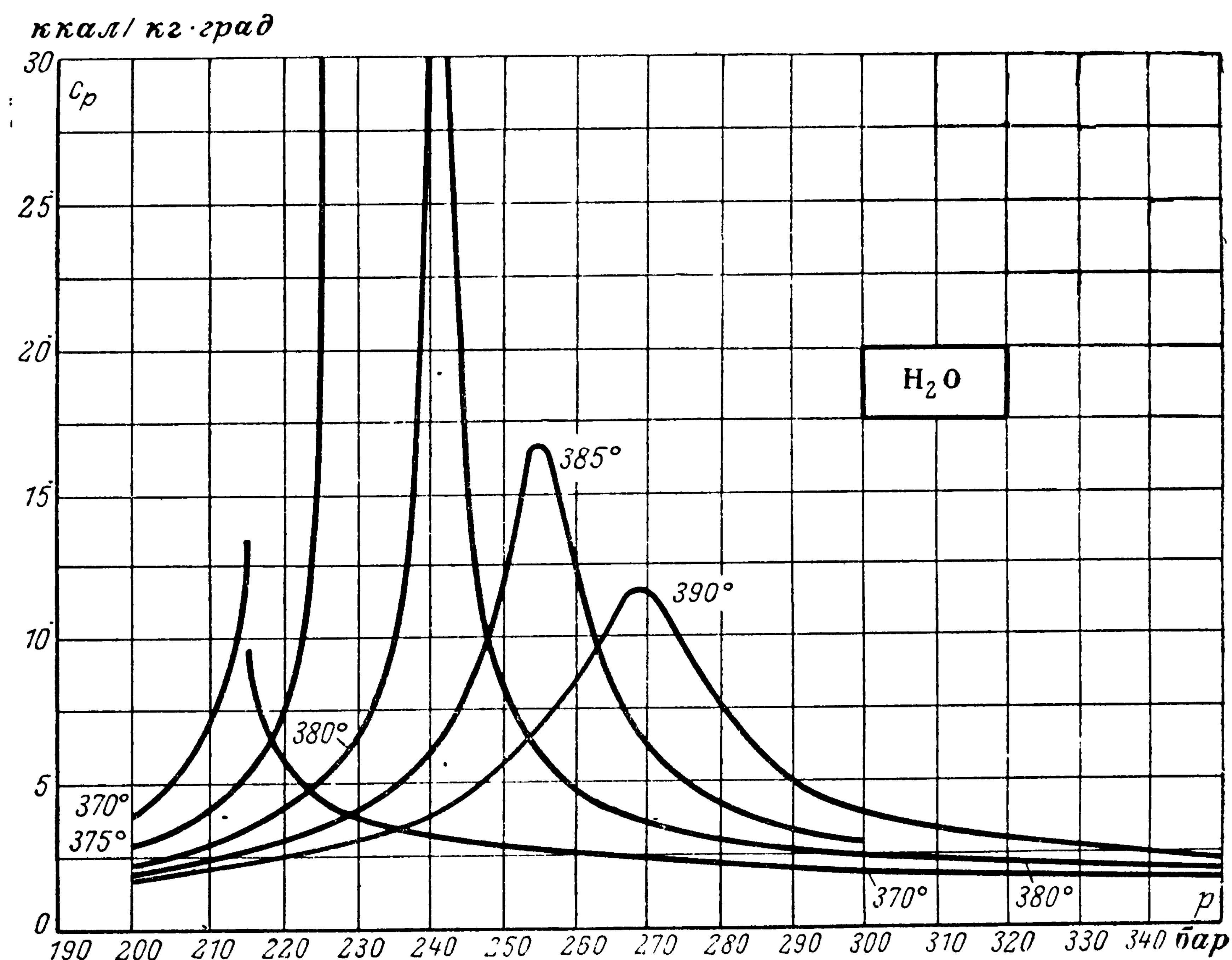


Рис. 6-5.

Теория идеальных газов не в состоянии также объяснить превращение газа в жидкость, наступающее всякий раз, как только объем газа, сжимаемого, например, при постоянной температуре $T<T_к$, достигает некоторого предельного значения, равного объему насыщенного пара. На плоскости p—v вид изотерм, построенных для углекислоты по уравнению Клапейрона — Менделеева при температурах, меньших критической, в средней части резко отличается от действительного (рис. 6-7). Изотермы реальных веществ при температурах ниже критической имеют прямолинейный участок, соответствующий превращению газа в жидкость, тогда как изотермы идеального газа представляют собой равнобокие гиперболы, нигде не имеющие прямолинейного участка.

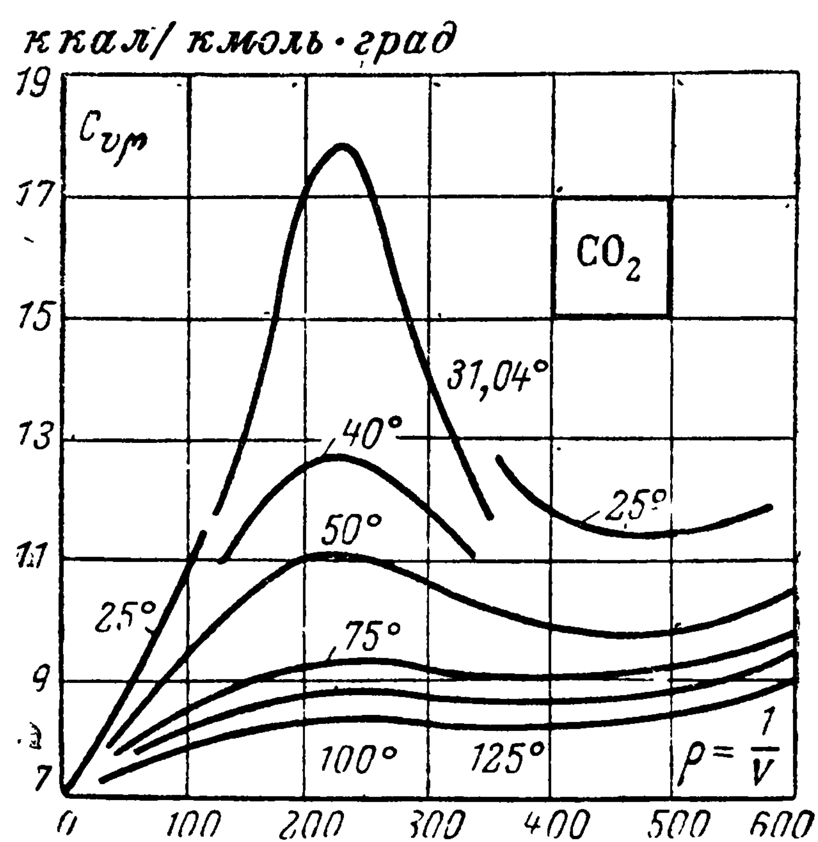


Рис. 6-6.

Только при высоких температурах, превышающих критическую, изотермы реального и идеального газов имеют один и тот же характер. При температурах, меньших, чем критическая, вследствие разного характера этих кривых можно говорить только о некотором приближенном соответствии конечных, простирающихся в область больших объемов, частей этих изотерм.

Поскольку теория идеальных газов не может объяснить фазовые превращения газа и жидкости, она не в состоянии установить и границы области фазовых переходов и, в частности, параметры критической точки. Из уравнения Клапейрона, например, видно, что ни на одной из изотерм не имеется точки, в которой первая и вторая производные $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ обращались бы в нуль, т. е. параметры критической точки на основе этого уравнения не могут быть определены.

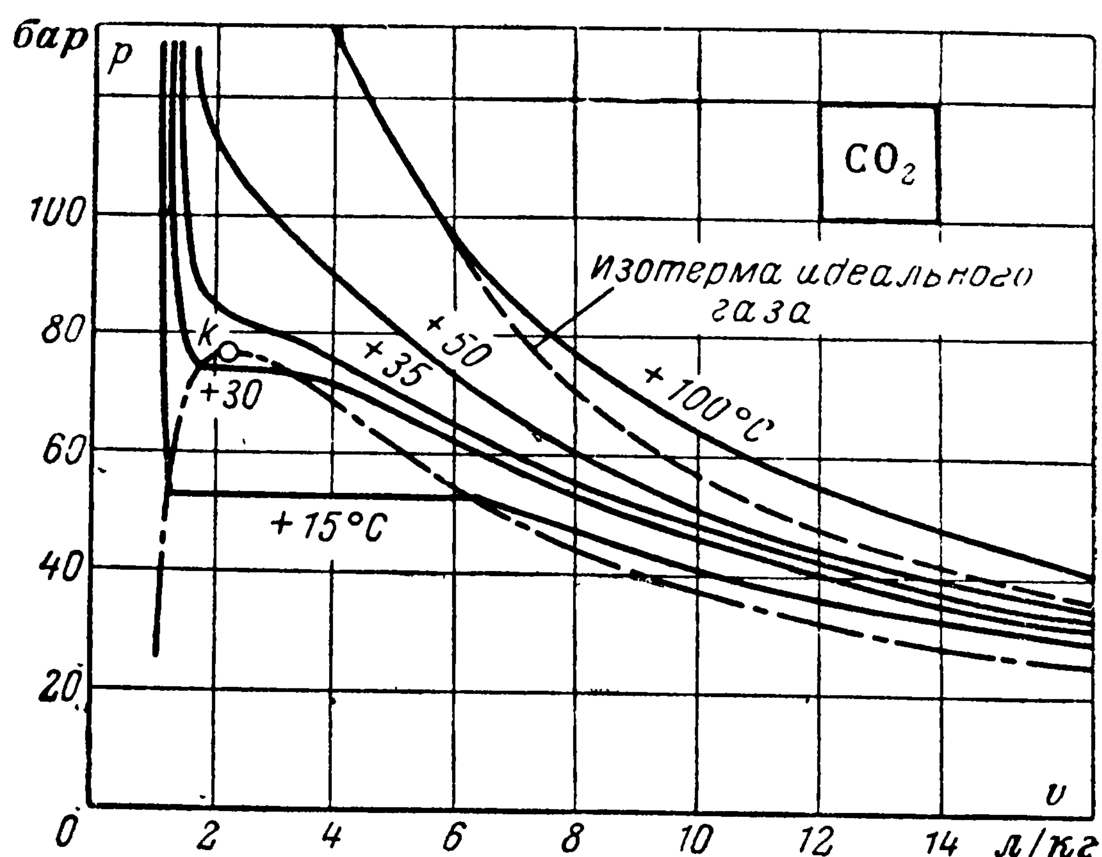


Рис. 6-7.

Из анализа экспериментальных данных вытекает, таким образом, что свойства реальных газов не только в количественном, но и в качественном отношении существенно отличаются от свойств идеальных газов и что все результаты, вытекающие из теории идеальных газов, нужно рассматривать как приближенные, справедливые для реальных газов лишь при очень малых плотностях последних.

6-2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ

Развитие кинетической теории материи привело в последние годы к установлению общего уравнения состояния реальных газов в форме:

$$pv = RT\left[1 - \Sigma\frac{\nu}{\nu+1}\cdot\frac{B_\nu}{v^\nu}\right]. \quad (6\text{-}1)$$

В этом уравнении коэффициенты B_ν при степенях $1/v$ в правой части уравнения (называемые **вириальными коэффициентами**) выражаются известным образом через потенциальную энергию $u(r)$ взаимодействия двух молекул данного газа и температуру T и могут быть вычислены, если известна функциональная зависимость u от расстояния r между молекулами (рис. 6-8).

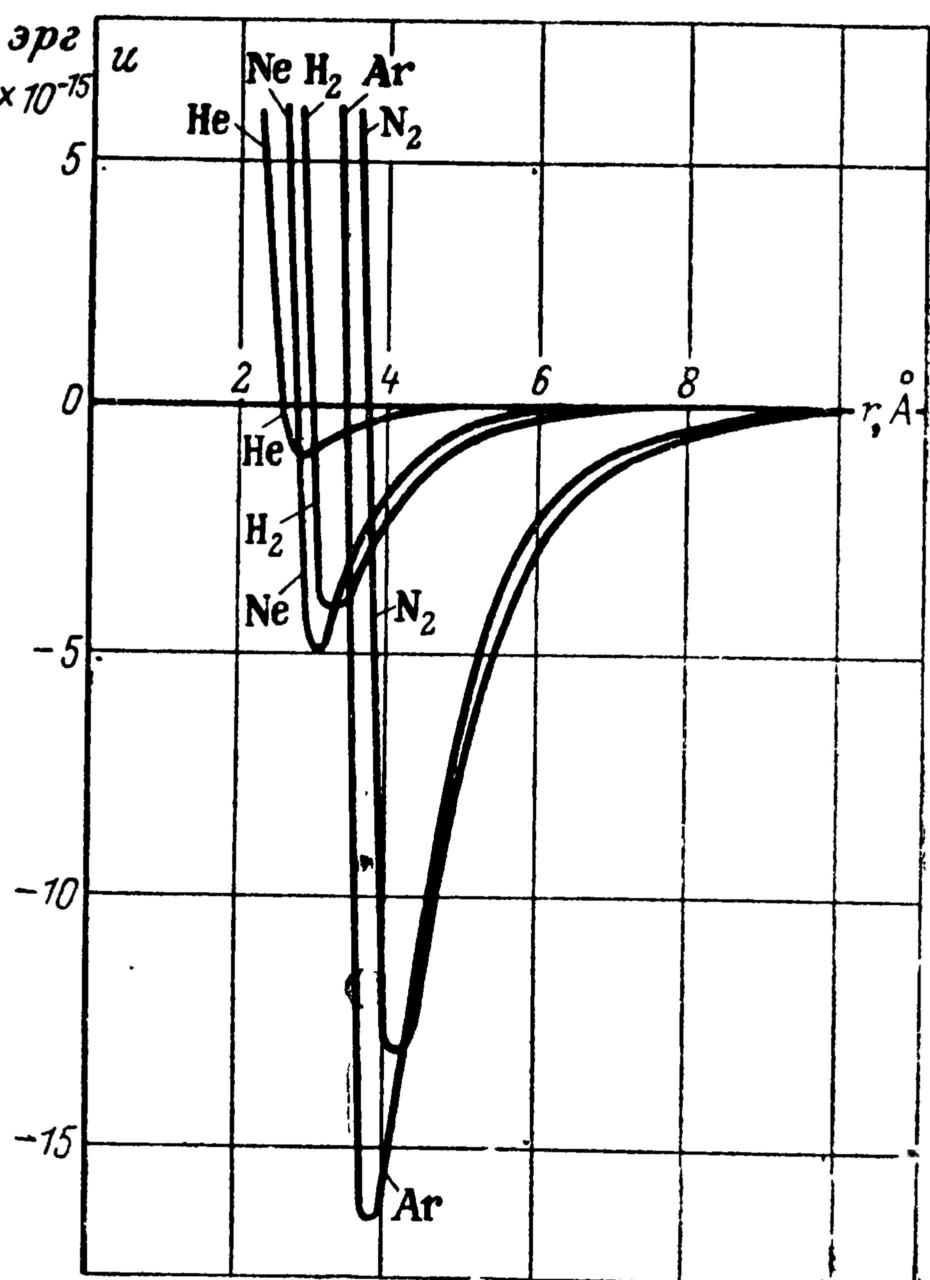


Рис. 6-8.

В частности, второй вириальный коэффициент равняется:

$$B_1 = n\int_0^\infty\left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right)4\pi r^2\,dr. \quad (6\text{-}2)$$

Здесь n — число молекул в единице объема.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Уравнение Ван-дер-Ваальса является частным случаем общего уравнения состояния и получается из последнего при пренебрежении

в правой части всеми членами, содержащими $1/v$ во второй степени и выше, что может быть сделано, если плотность газа невелика. В этом случае

$$pv = RT\left[1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{B_1}{v}\right].$$

Из вида кривой потенциальной энергии взаимодействия двух молекул (рис. 6-8) следует, что без большой ошибки левую ветвь кривой, отвечающую результирующим силам отталкивания, можно заменить вертикальной прямой, т. е. считать потенциал отталкивания бесконечно большим. Это означает, что молекулы реального газа с хорошей степенью приближения можно рассматривать как твердые взаимно притягивающиеся упругие сферические шарики диаметром d_0. Идеализированная кривая потенциальной энергии взаимодействия двух молекул изображена на рис. 6-9.

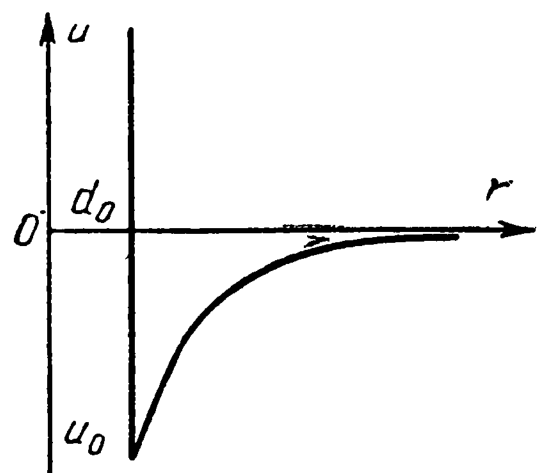


Рис. 6-9.

Так как при $r<d_0$ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул положительна и по абсолютной величине велика, а при $r>d_0$, $-u(r)<kT$, то с достаточно хорошей степенью приближения можно считать, что при $r \leqslant d_0$ $e^{-u(r)/kT}=0$, а при $r>d_0$

$$e^{-u(r)/kT} = 1 - \frac{u(r)}{kT}.$$

Соответственно этому второй вириальный коэффициент будет равен:

$$B_1 = n\left[-\int_0^{d_0} 4\pi r^2\,dr - \int_{d_0}^{\infty} \frac{u(r)}{kT}\,4\pi r^2\,dr\right],$$

или, имея в виду, что при $r>d_0$ $u(r)$ есть быстро убывающая функция r,

$$B_1 = -2b + \frac{2a}{RT}.$$

Здесь через b обозначена постоянная величина $n\frac{2}{3}\pi d_0^3$, а через a интеграл $-\frac{n}{2}\int_{d_0}^{\infty} u(r)\,4\pi r^2\,dr$, имеющий некоторое постоянное значение.

Воспользовавшись найденным значением B_1, получим:

$$pv = RT\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v}.$$

Так как при не очень большой плотности $1+\frac{b}{v}=\frac{v}{v-b}$, то полученное уравнение может быть переписано также в следующем виде:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT. \qquad (6\text{-}3)$$

Уравнение (6-3) называется **уравнением Ван-дер-Ваальса**.

Уравнение Ван-дер-Ваальса основывается на идее непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества и охватывает оба эти состояния.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно объема v и поэтому имеет три корня: все действительные (при низких температурах) или один действительный и два комплексных (при сравнительно высоких температурах). Изотермы, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса, изображены на рис. 6-10. Участок изотермы справа от точки a соответствует ненасыщенному (перегретому) пару, а участок слева от точки e — жидкости, участки ab и ed — пересыщенному пару и перегретой жидкости, участок bd, на котором $(\partial p/\partial v)_T<0$, отвечает неустойчивым состояниям вещества.

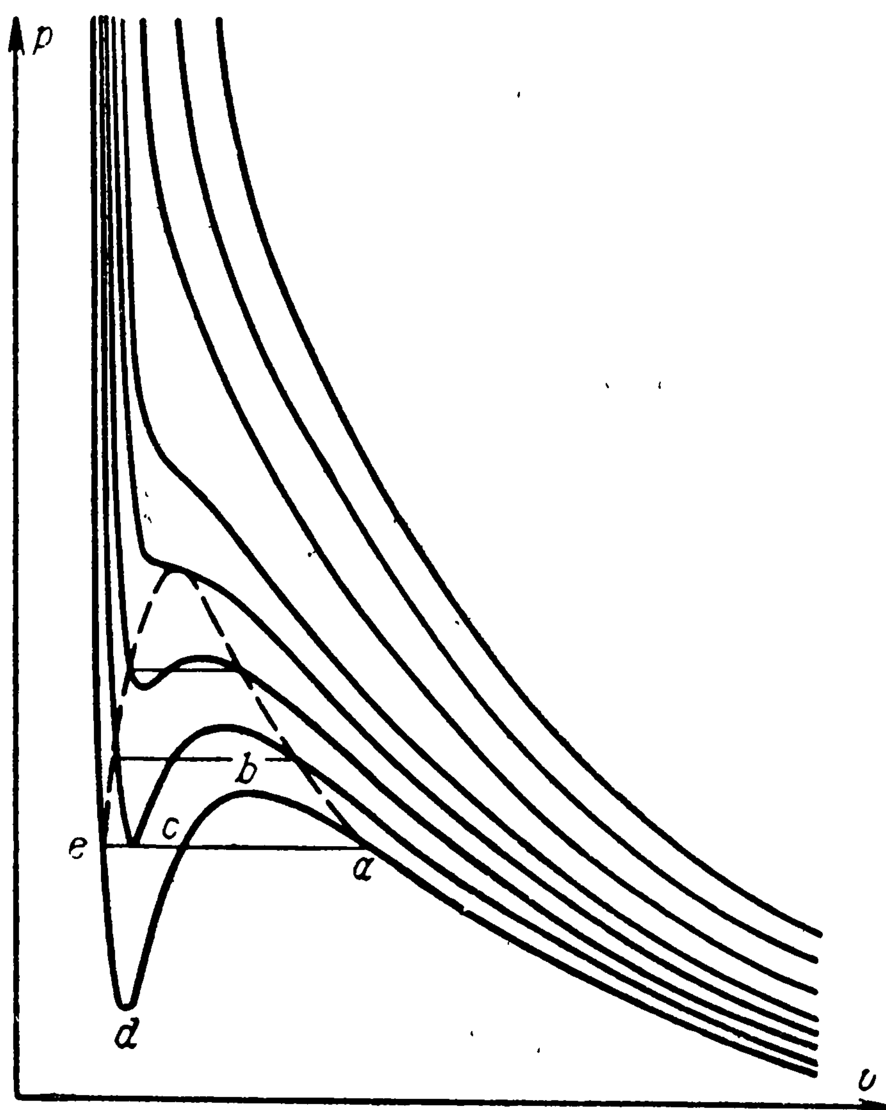


Рис. 6-10.

С ростом температуры протяженность волнообразного участка изотерм уменьшается и, следовательно, точки минимума и максимума, а также точка пересечения каждой из изотерм с горизонтальной прямой сближаются. При некоторой температуре волнообразная часть изотермы укорачивается до нуля, а точки минимума и максимума сливаются в одну точку. В этой точке все три корня уравнения (6-3) имеют одинаковое значение, вследствие чего должно быть:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=0;\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=0. \qquad (6\text{-}4)$$

Но обращение в нуль производных $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ характерно для критической точки вещества. Таким образом, температура, соответствующая предельной изотерме с исчезающе малой протяженностью волнообразной части, представляет собой верхнюю границу двухфазных (жидкого и газообразного) состояний вещества, т. е. является критической температурой $T_к$. Точка изотермы, в которой все три корня уравнения Ван-дер-Ваальса совпадают, есть **критическая точка**.

Уравнение Ван-дер-Ваальса приводит, как мы только что убедились, к правильному выводу о наличии у реальных веществ критической точки. Параметры критической точки, т. е. значения критического давления $p_к$, критического объема $v_к$ и критической температуры $T_к$, могут быть найдены из условий (6-4) и основного уравнения (6-3).

Продифференцируем дважды уравнение Ван-дер-Ваальса по v при $T=\text{const}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=-\frac{1}{v-b}\left(p-\frac{a}{v^2}+\frac{2ab}{v^3}\right);$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=\frac{2}{(v-b)^2}\left(p-\frac{2a}{v^2}+\frac{6ab}{v^3}-\frac{3ab^2}{v^4}\right).$$

В критической точке эти производные обращаются в нуль; поэтому

$$p_к - \frac{a}{v_к^2} + \frac{2ab}{v_к^3} = 0;$$

$$p_к - \frac{2a}{v_к^2} + \frac{6ab}{v_к^3} - \frac{3ab^2}{v_к^4} = 0.$$

Кроме того, из основного уравнения (6-3) следует:

$$p_к + \frac{a}{v_к^2} - \frac{RT_к}{v_к - b} = 0.$$

Решив эти уравнения относительно $p_к$, $v_к$ и $T_к$, получим:

$$p_к = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}; \quad v_к = 3b; \quad T_к = \frac{8}{27}\cdot\frac{a}{bR}. \tag{6-5}$$

Отсюда находим:

$$a = \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_к^2}{p_к}; \quad b = \frac{1}{8}\cdot\frac{RT_к}{p_к}; \quad \frac{RT_к}{p_к v_к} = \frac{8}{3}. \tag{6-6}$$

При помощи уравнений (6-6) по известным значениям критических параметров $p_к$, $v_к$ и $T_к$ можно определить константы a и b уравнения Ван-дер-Ваальса; при этом целесообразнее использовать значения $p_к$, $T_к$, а не $v_к$, $T_к$, так как v_k определяется в опыте менее точно.

Критические параметры $p_к$, $v_к$, $T_к$ являются важнейшими термодинамическими характеристиками вещества, выражающими в обобщенной количественной форме эффект действия молекулярных сил. Значения критических параметров для различных веществ приведены в табл. 6-1.

Таблица 6-1

Критические параметры некоторых веществ

Вещество	Химическая формула	$T_к$, °К	$p_к$, *бар*	ρ, *кг/м*³	$K = \frac{RT_к}{p_к v_к}$
Азот	N_2	126,0	32,8	311	3,54
Аммиак	NH_3	405,5	109,3	235	4,21
Аргон	Ar	150,7	47,1	531	3,49
Бензол	C_6H_6	561	46,7	62	3,84
Вода	H_2O	647,3	221,3	307	4,13
Водород	H_2	33,2	12,5	31	3,35
Гелий	He	5,2	2,25	69,3	3,35
Кислород	O_2	154,3	48,7	430	3,34
Криптон	Kr	210,6	53,1	780	3,50
Ксенон	Xe	290	56,9	1 155	3,07
Метан	CH_4	190,7	44,9	162	3,52
Неон	Ne	44,4	26,4	484	3,33
Окись углерода	CO	134,4	33,9	311	3,56
Ртуть	Hg	1 773	17,6	—	—
Углекислота	CO_2	304,2	73,8	468	3,64
Хлор	Cl	419	74,5	163	3,61
Этан	C_2H_6	305,2	47,8	210	3,48
Литий	Li	2 850	882	—	—
Натрий	Na	2 110	350	—	—
Калий	K	1 770	166	—	—
Рубидий	Rb	1 650	127	—	—
Цезий	Cs	1 585	97	—	—

В критической точке различия между жидкостью и паром нет; поэтому критическую температуру можно измерять по температуре исчезновения границы раздела (мениска) между жидкой и газообразной фазами.

Критическая температура имеет весьма простое молекулярно-кинетическое истолкование. Так как объединение свободно движущихся молекул в каплю жидкости при сжижении газа происходит исключительно под действием сил взаимного притяжения, необходимо, чтобы максимальная энергия притяжения двух молекул, равная значению потенциальной энергии взаимодействия двух молекул в точке минимума кривой $u(r)$, т. е. чтобы u_0 было бы по абсолютной величине не меньше средней кинетической энергии относительного движения двух молекул, равной в среднем kT. Сжижение газа, т. е. переход вещества из газовой фазы в жидкую, имеет место при температурах $T \leqslant T_к$; поэтому должно выполняться условие $-u_0 = kT_к$ (на самом деле из-за взаимодействия более чем двух молекул $-u_0$ несколько меньше $kT_к$).

При $T > T_к$ энергия относительного теплового движения молекул больше энергии притяжения молекул, и поэтому образование капель жидкости, а следовательно, и само существование жидкой фазы невозможны.

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса a и b имеют следующий физический смысл, прямо вытекающий из приведенного выше выражения вириального коэффициента.

Константа a характеризует величину сил притяжения молекул и пропорциональна значению потенциальной энергии взаимодействия двух молекул в точке d_0 (т. е. u_0).

Константа b связана с величиной сил отталкивания; она имеет размерность объема и характеризует уменьшение свободного объема, в котором движутся молекулы, из-за конечных размеров молекул. В не очень сжатом газе имеют место только двойные столкновения молекул. При столкновении двух молекул, вследствие того что молекулы не могут сблизиться до расстояния (между центрами их), большего диаметра молекулы d_0, существует объем, который «недоступен» для этих и других молекул. Этот объем представляет собой сферу диаметром $2d_0$ (называемую «сферой непроницаемости») и равен восьмикратному собственному объему молекулы, т. е. $\frac{8}{6}\pi d_0^3$.

Таким образом, для двух молекул свободный объем будет на $\frac{8}{6}\pi d_0^3$, а по отношению к одной молекуле на $4\frac{\pi d_0^3}{6}$ меньше объема сосуда V, в котором находится газ. Для n молекул свободный объем будет меньше на $\frac{n}{2}\cdot\frac{8}{6}\pi d_0^3$ и составит $V - 4n\frac{\pi d_0^3}{6}$. Так как, с другой стороны, свободный объем согласно уравнению Ван-дер-Ваальса равен $V - b$, то отсюда видно, что константа b представляет собой учетверенный собственный объем всех молекул данного количества газа.

Константы a и b удовлетворяют так называемому п р а в и л у а д д и т и в н о с т и. Согласно этому правилу, если несколько атомов, безразлично одинаковых или различных, вступает в химическое соединение и образует сложную молекулу, то для этого соединения:

1) константа b равна сумме величин b_0 составляющих атомов, т. е.

$$b_\Sigma = \Sigma b_0; \qquad (6\text{-}7)$$

2) величина $\sqrt{a}$ равна сумме $\sqrt{a_0}$ составляющих атомов:

$$\sqrt{a_\Sigma}=\Sigma\sqrt{a_0}. \qquad (6\text{-}8)$$

Атому каждого химического элемента можно приписать вполне определенные значения величин b_0 и $\sqrt{a_0}$, пользуясь которыми можно по правилу аддитивности вычислить значения b и $\sqrt{a}$ для любого химического соединения, а по последним рассчитывать критическую температуру $T_к$ и критическое давление $p_к$ различных веществ. Значения b_0 и $\sqrt{a_0}$ для атомов элементов, входящих в различные соединения, приведены в табл. 6-2. Следует только отметить, что в некоторых случаях правила аддитивности не соблюдаются.

Таблица 6-2

Значения вандерваальсовских констант b_0 и $\sqrt{a_0}$ атомов элементов, входящих в различные соединения (на 1 грамм-атом)

Элемент	Соединения, в которые входит элемент	$b_0 \cdot 10^3$, *см³*	$\sqrt{a_0}\cdot 10^2$, *бар$^{1/2}$·см³*
H	H_2; HCl	13	—
	H_2	—	24
	Неорганические	7,6	70
	Органические	3,1	35
Li	Все	32,5	505
Na	»	60,5	571
K	»	108	724
Cs	»	159	834
Pb	»	71,7	241
C	Циклические органические	16,8	—
	Все остальные	22,4	—
	Все	—	68
N	Неорганические	191	—
	Органические	134	—
	Все	—	63,7
O	CO_2 и SO_3	11,2	—
	Все остальные	15,7	—
	Все	—	59
Bi	Все	68,4	241
S	»	28	138
He	»	23,5	17,6
Ne	»	17	46
Ar	»	32	144
Cl	Неорганические	24,7	—
	Органические	25,8	—
	Все	—	119

Так, например, в соединениях типа CH_4, CCl_4, NH_3 и др., в которых атом C лежит как бы в центре геометрического тела будучи окружен со всех сторон атомами других элементов, следует считать для атома углерода $\sqrt{a_0}=0$. О нарушениях аддитивности сказано, кроме того, в самой табл. 6-2.

Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с опытом показывает, что это уравнение не отличается достаточной точностью и описывает свойства реальных газов, особенно при больших плотностях последних, лишь приближенно. Наличие фазовых превращений не вытекает прямо из уравнения Ван-дер-Ваальса; о них можно лишь догадываться, поскольку уравнение приводит к выводу, что при температурах, меньших критической, у всех изотерм появляются неустойчивые участки, по достижении которых вещество не может оставаться в прежнем, например газообразном, состоянии и должно скачком перейти в новое, в рассматриваемом случае — жидкое состояние. Свойства находящихся в равнове-

сии пара и жидкости получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса не непосредственно, а лишь при привлечении дополнительных термодинамических аргументов.

Граница фазовых превращений согласно уравнению Ван-дер-Ваальса находится, как это видно из рис. 6-10, в точках b и d. В действительности, однако, фазовые превращения начинаются раньше — в точках a и e, причем переход одной фазы в другую происходит в условиях постоянной температуры вдоль прямолинейного участка изотермы ae.

Положение граничных точек a и e, соответствующих насыщенному пару и находящейся с ним в равновесии жидкости, из одного уравнения Ван-дер-Ваальса не может быть определено; нужно воспользоваться еще термодинамическим условием равновесия двух фаз, заключающимся в равенстве химических потенциалов их. Из условия $\varphi_a=\varphi_e$ следует, что при изотермическом переходе от точки a к точке e по волнообразной части изотермы интеграл $\int v\,dp$ обращается в нуль (поскольку при $T=\text{const}$ $v\,dp=d\varphi$), т. е.

$$\int\limits_{abcde} v\,dp=0. \tag{6-9}$$

Это означает также, что алгебраическая сумма площадей, ограниченных волнообразной частью изотермы $abcde$ и прямолинейным участком ae, равняется нулю.

Указанный вывод составляет содержание так называемого **правила Максвелла**. Оно может быть получено также из следующих простых соображений, основывающихся на методе циклов. Криволинейный участок $edcba$ и прямолинейный участок eca соответствуют изотермическому переходу: первый — непрерывному, а второй — с распадением на две фазы из состояния e в состояние a (или обратно), т. е. представляют собой участки одной и той же изотермы. Представим себе цикл $abcdeca$, состоящий в переходе из a в e по криволинейному участку $abcde$ и обратном переходе из e в a вдоль прямолинейного участка eca. Так как этот цикл изотермический, то работа цикла согласно второму началу термодинамики должна равняться нулю, т. е.

$$\int\limits_{abcdea} p\,dv=0,$$

откуда, учитывая что $\oint p\,dv=-\oint v\,dp$, приходим к полученному выше результату.

Подставив в (6-9), значение объема v из уравнения Ван-дер-Ваальса, можно вычислить значения объема в точках a и e и давления насыщенного пара p_s при данной температуре. В частности, давление насыщенного пара p_s, равное давлению в точке a, составит:

$$p_s=\frac{1}{v_a-v_e}\int\limits_{v_e}^{v_a}\left(\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}\right)dv,$$

или после интегрирования

$$p_s=\frac{1}{v_a-v_e}\left(RT\ln\frac{v_a-b}{v_e-b}+\frac{a}{v_e^2}-\frac{a}{v_a^2}\right).$$

При этом значения v_a и v_e связаны следующим соотношением, вытекающим из уравнения Ван-дер-Ваальса и условия $p_a=p_e$:

$$RT\left(\frac{1}{v_e-b}-\frac{1}{v_a-b}\right)=\frac{a}{v_e^2}-\frac{a}{v_a^2}.$$

При сравнительно малых p_s по сравнению с $p_к$, т. е. вдали от критической точки, когда $v_e \ll v_a$, для p_s получается следующее приближенное уравнение:

$$p_s = \frac{RT}{v_a}\left(\ln\frac{v_a}{v_e} - 1\right).$$

Вычисленные таким образом значения давления насыщенного пара, как правило, не очень хорошо совпадают с измеренными на опыте. Это еще раз подтверждает сделанный ранее вывод о том, что уравнение Ван-дер-Ваальса имеет в основном качественный характер и для точных количественных расчетов в области больших давлений и вблизи кривой насыщения мало пригодно.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Общее уравнение состояния реальных газов (6-1), несмотря на всю принципиальную значимость, практического применения пока не нашло, так как для того чтобы обеспечить требующуюся точность, необходимо сохранять в правой части значительное количество членов, что придает уравнению весьма громоздкий вид и усложняет его использование; кроме того, вычисление вириальных коэффициентов не во всех случаях осуществимо, так как точное выражение энергии $u(r)$ взаимодействия двух молекул для многих веществ неизвестно. Поэтому при расчете термодинамических свойств различных веществ и составлении термодинамических таблиц и диаграмм основываются обычно на экспериментальных данных, которые используются или непосредственно, или для получения эмпирических формул и уравнений, при помощи которых затем и производят все расчеты.

Экспериментальное определение основных термодинамических свойств реальных веществ, особенно в широкой области состояний, представляет собой задачу большой сложности, которая еще более усугубляется тем, что число представляющих практический интерес и поэтому подлежащих исследованию веществ достаточно велико. Поэтому только для наиболее важных рабочих веществ эти свойства исследованы сравнительно подробно. В связи со сказанным большое значение приобретает дальнейшее развитие теории уравнения состояния реальных газов, которая, обосновывая форму уравнения состояния, позволяет ограничиться минимальным числом экспериментальных данных, необходимых для вычисления входящих в уравнение состояния коэффициентов, и тем самым значительно сократить объем экспериментальных работ.

Кроме развития общей теории уравнения состояния реальных газов, весьма важной для практики является разработка теории термодинамического подобия (см. § 6-3), которая позволяет распространять закономерности, установленные в опытах с одним веществом, на другие подобные ему вещества.

Чтобы составить эмпирическое уравнение состояния какого-либо газа, можно воспользоваться опытными данными о зависимости между термическими параметрами p, T и v (т. е. экспериментальными данными о сжимаемости газа), или данными о зависимости теплоемкостей от параметров состояния, или, наконец, данными по температурному эффекту дросселирования. В последнее время для этих целей стали использоваться также данные о скорости распространения звука.

Использование опытных данных по сжимаемости, являясь наиболее простым по замыслу, в то же время требует весьма высокой точности измерения параметров p, v, T. Действительно, от уравнения состояния требуется, чтобы оно не только достаточно точно передавало зависимость между давлением, температурой и объемом данного газа, но

и приводило к правильным выводам в отношении зависимости теплоемкостей c_v и c_p от давления (или объема), определяемой уравнениями (4-56) и (4-64):

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Из этих уравнений видно, что для того чтобы получить по данным о сжимаемости точные формулы для зависимости теплоемкостей от p или v, необходимо, чтобы опыты по определению параметров p, v, T проводились со столь большими количествами измерений и с такой точностью их, которая гарантировала бы правильное вычисление первых и вторых частных производных от v или p по T. (В настоящее время ошибка измерения термических параметров составляет около 0,1%, за исключением околокритической области.) Кроме того, для получения полной зависимости теплоемкостей от параметров состояния необходимо знать еще температурную зависимость теплоемкости c_v или c_p данного газа при исчезающе малом давлении, т. е. величину $c_{v,\infty}$ или $c_{p,0}$.

Уместно отметить здесь, что для вычисления энтальпии i и энтропии s по экспериментальным данным о сжимаемости необходимо знать точные значения лишь первых частных производных от v или p по T.

Действительно, проинтегрировав уравнения (3-24) и (3-34) при условии $T=\text{const}$, получим:

$$i = \int v\,dp - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + y_1(T);$$

$$s = -\int\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + y_2(T).$$

Здесь $y_1(T)$ и $y_2(T)$ — произвольные функции температуры, которые могут быть определены по температурной зависимости теплоемкости $c_{p,0}$.

Эмпирическое уравнение состояния может быть, как уже указывалось, получено и из экспериментальных данных о зависимости теплоемкости c_p от температуры и давления.

Предположим, что в результате тщательно проведенных опытов определены значения теплоемкости c_p в некоторых интервалах давлений и температур и, в частности, установлен ход изотерм теплоемкости $c_p=c_p(p,\ T=\text{const})$ при различных температурах. Пусть далее в результате обработки этих экспериментальных данных установлены эмпирические формулы для теплоемкости и ее частной производной $(\partial c_p/\partial p)_T$ в зависимости от p и T. Тогда, воспользовавшись уравнением (4-56), получим:

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T.$$

Проинтегрировав дважды это уравнение по температуре при условии $p=\text{const}$, найдем:

$$v = -\iint\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT^2 + Tz_1(p) + z_2(p),$$

где $z_1(p)$ и $z_2(p)$ — произвольные функции давления p. Вид функций $z_1(p)$ и $z_2(p)$ может быть определен при помощи так называемых предельных условий, согласно которым при исчезающе малой плотности газа (т. е. при $p \longrightarrow 0$ или $v \longrightarrow \infty$) и любой температуре: 1) pv стремится к RT, т. е. в области малых плотностей справедливо уравнение Клапейрона; 2) производная $\left(\frac{\partial(pv)}{\partial T}\right)_p$ стремится к газовой постоянной R. Из

этих условий следует, что функция $z_1(p)$ равна R/p, а функция $z_2(p)$ представляет собой многочлен от p.

Кроме указанных предельных условий, в том случае, когда эмпирическое уравнение состояния охватывает критическую и сверхкритическую области, могут быть использованы также условия для критической точки $(\partial p/\partial v)_T=0$; $(\partial^2 p/\partial v^2)_T=0$.

Рассмотренный способ составления эмпирических уравнений состояния часто применяется на практике.

Третий способ составления эмпирических уравнений состояния основывается на использовании экспериментальных данных по определению температурного эффекта адиабатического дросселирования и теплоемкости. Пусть, например, из опыта известна эмпирическая зависимость дифференциального температурного эффекта адиабатического дросселирования a_i и теплоемкости c_p от давления и температуры, т. е. заданы функции $a_i(p, T)$ и $c_p(p, T)$. Тогда из уравнения (5-31), которое мы перепишем в виде

$$a_i=\frac{T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\cdot\frac{v}{T}\right)_p}{c_p},$$

найдем:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\cdot\frac{v}{T}\right)_p=\frac{a_i(p,T)\,c_p(p,T)}{T^2}.$$

Проинтегрировав это уравнение по T при условии $p=\text{const}$, получим:

$$\frac{v}{T}=\int\frac{a_i(p,T)\,c_p(p,T)}{T^2}\,dT+z_3(p).$$

При помощи первого предельного условия найдем отсюда, что произвольная функция давления $z_3(p)$ равна R/p.

Третий способ приводит к наиболее точным эмпирическим уравнениям состояния. Это вытекает из того, что температурный эффект дросселирования обусловлен исключительно действием межмолекулярных сил. Благоприятным обстоятельством при его использовании является также и то, что подлежащих определению произвольных функций здесь только одна. Зная уравнение состояния данного вещества и аналитическое выражение для теплоемкости c_p (или c_v), нетрудно определить и все другие термодинамические функции этого вещества.

Для составления термодинамических таблиц и диаграмм могут быть использованы экспериментальные данные о скорости распространения звуковых волн.

Скорость звука c выражается через удельный объем v и производную $(\partial p/\partial v)_s$ при помощи формулы (3-40):

$$c=\sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}.$$

Располагая данными о p—v—T зависимости, можно по значению скорости звука вычислить производную $(\partial v/\partial p)_s$ в данном состоянии и затем из уравнения (4-65)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s=\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T+\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2$$

определить теплоемкость c_p как функцию p и T. По найденным значениям c_p и известной p-v-T зависимости с большой точностью могут быть вычислены все остальные термодинамические величины и построены термодинамические диаграммы.

Метод, основывающийся на использовании акустических данных и сжимаемости, обладает определенными преимуществами. В этом методе изоэнтропы строятся по непосредственным экспериментальным данным, а не по вторичным расчетным данным, как это имеет место при вычислениях другими методами. Кроме того, этот метод вследствие высокой точности измерения скорости звука и сжимаемости может, по-видимому, дать наиболее достоверные энтропийные диаграммы.

6-3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ

В уравнение состояния реального газа, в какой бы форме оно ни было взято, всегда входит несколько постоянных величин, характеризующих природу данного вещества. Эти постоянные называют индивидуальными константами в отличие от универсальных констант — постоянной Больцмана k, числа Авогадро $N_А$, универсальной газовой постоянной R_μ, которые также содержатся в уравнении состояния.

В уравнении Ван-дер-Ваальса индивидуальными константами являются величины a и b, универсальной константой — величина R_μ; в общем уравнении состояния (6-1) индивидуальные константы входят не непосредственно, а через потенциальную энергию взаимодействия двух молекул $u(r)$, в аналитическом выражении которой они заключены.

Если число содержащихся в уравнении состояния независимых индивидуальных констант меньше или равно двум, то уравнение состояния может быть приведено к виду универсальной (т. е. одинаковой для всех без исключения веществ) безразмерной функции приведенных параметров $\pi=p/p_к$, $\tau=T/T_к$, $\omega=v/v_к$, называемых приведенными давлением, температурой и объемом, т. е.

$$\pi=\pi(\tau, \omega). \qquad (6\text{-}10)$$

Уравнение (6-10) называется приведенным уравнением состояния.

Состояния двух или нескольких веществ, в которых они имеют одинаковые приведенные параметры π, τ, ω, называются соответственными состояниями. Так как в критической точке все три приведенных параметра имеют одно и то же значение, равное единице, то критические состояния всех веществ являются соответственными.

Если два или несколько веществ удовлетворяют одному и тому же приведенному уравнению состояния и имеют одинаковые два из трех приведенных параметров π, τ, ω, то и третий приведенный параметр у них также одинаков, т. е. вещества находятся в соответственных состояниях. Это утверждение носит название закона соответственных состояний.

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний и удовлетворяющие одному и тому же приведенному уравнению состояния, называются термодинамически подобными.

Закон соответственных состояний относится не только к зависимости между термическими параметрами π, τ и ω, но может быть распространен и на другие термодинамические величины. Легко убедиться, например, что величины

$$\frac{C_{p\mu}}{R_\mu},\quad \frac{S_\mu - S_{\mu0}}{R_\mu},\quad \frac{U_\mu - U_{\mu0}}{R_\mu T},\quad \frac{I_\mu - I_{\mu0}}{R_\mu T},\quad \frac{F_\mu' - F_{\mu0}}{R_\mu T}$$

и т. д. являются одинаковыми для всех термодинамически подобных веществ функциями приведенных параметров и безразмерной тепло-

емкости $\frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\left(\text{или } \frac{C_{V\mu,\infty}}{R_\mu}\right)$, где $C_{p\mu,0}$ — молярная теплоемкость при постоянном давлении для вещества, находящегося в идеально-газовом состоянии, т. е. при $p \to 0$. Убедимся в этом прежде всего на примере веществ, удовлетворяющих уравнению Ван-дер-Ваальса. Заменив в уравнении Ван-дер-Ваальса p, v, T соответственно через $\pi p_к$, $\omega v_к$, $\tau T_к$ и выразив константы a и b через критические параметры согласно формулам (6-6), получим:

$$\left(\pi p_к + \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_к^2}{\omega^2 p_к v_к^2}\right)\left(\omega v_к - \frac{RT_к}{8p_к}\right) = R\tau T_к,$$

или, учитывая, что $\frac{RT_к}{p_к v_к} = \frac{8}{3}$,

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau.$$

Это уравнение называется **приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса**.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является, как мы уже знаем, приближенным; поэтому общее доказательство существования приведенного уравнения состояния не следует связывать с уравнением Ван-дер-Ваальса.

Предположим, что для некоторой группы веществ существует одинаковое, т. е. единое для всех рассматриваемых веществ, уравнение состояния

$$p = f(T, v),$$

содержащее две индивидуальные константы, разные для различных веществ, например α и β. Тогда для 1 *кмоль* вещества это уравнение может быть переписано в следующей безразмерной форме:

$$\frac{pV_\mu}{R_\mu T} = f\left(\frac{\alpha}{p^n T^m}, \frac{\beta}{p^{n'} T^{m'}}\right).$$

Появление членов α/p^nT^m и $\beta/p^{n'}T^{m'}$ в правой части уравнения обусловлено тем, что константы α и β являются размерными величинами. Поэтому при переходе к безразмерной форме уравнения состояния они оказываются деленными на произведение двух из параметров p, v, T, в частности p и T, имеющее те же размерности, что и сами константы.

Из условий для критической точки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mu}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mu^2}\right)_T = 0$$

вытекают еще два уравнения относительно трех постоянных величин

$$\frac{\alpha}{V_{\mu,к}^n T_к^m}, \quad \frac{\beta}{V_{\mu,к}^{n'} T_к^{m'}} \quad \text{и} \quad \frac{R_\mu T_к}{p_к V_{\mu,к}},$$

решив которые, найдем:

$$\frac{\alpha}{p_к^n T_к^m} = C_1; \quad \frac{\beta}{p_к^{n'} T_к^{m'}} = C_2; \quad \frac{R_\mu T_к}{p_к V_{\mu,к}} = K,$$

где C_1, C_2, K — некоторые числа, одинаковые для всех веществ, поскольку функция f одна и та же; величину K называют **критическим коэффициентом**. Подставив найденные значения $\alpha/p_к^nT_к^m$; $\beta/p_к^{n'}T_к^{m'}$; $R_\mu T_к/p_к V_{\mu,к}$ в исходное уравнение состояния, получим:

$$\frac{\pi\varphi}{K\tau} = f\left(\frac{C_1}{\pi^n\tau^m}, \frac{C_2}{\pi^{n'}\tau^{m'}}\right),$$

или, так как C_1, C_2, K одинаковы для всех рассматриваемых веществ,

$$\pi = \pi(\tau, \omega).$$

Приведенное уравнение состояния $\pi = \pi(\tau, \omega)$ содержит только безразмерные параметры π, τ, ω и числовые коэффициенты; никакие величины, характеризующие природу вещества, в это уравнение не входят. Это ясно видно из следующих соотношений для $C_{p\mu}$, $U_\mu - U_{\mu,0}$ и $S_\mu - S_{\mu,0}$, которые получаются с помощью уравнений

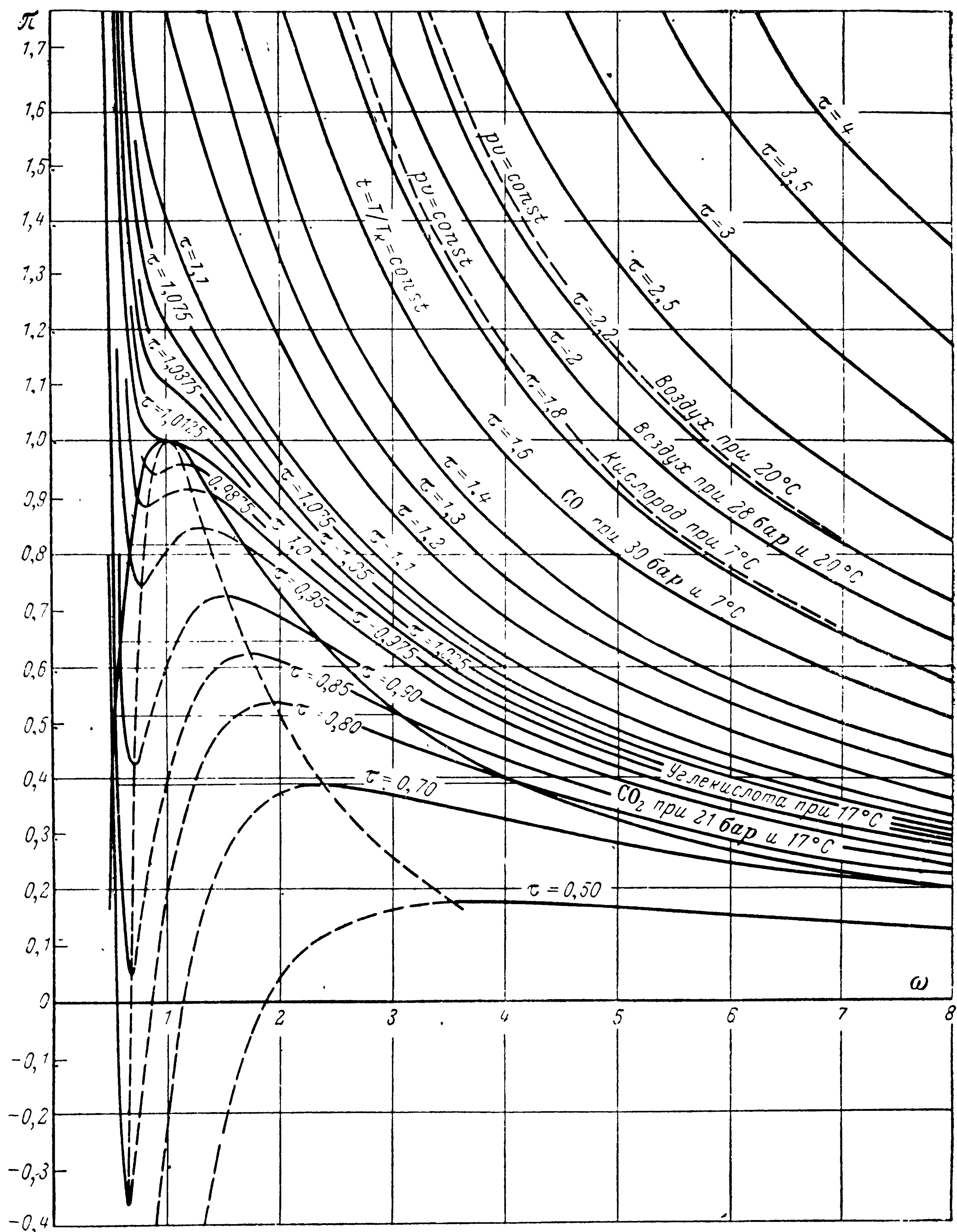


Рис. 6-11.

(4-64), (4-62) и (4-60), после перехода к приведенным параметрам:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{C_{p,\mu}}{R_\mu}=\frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}-\frac{1}{K}\int\tau\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\tau^2}\right)_\pi d\pi;\\
&\frac{U_\mu-U_{\mu0}}{R_\mu T}=\frac{1}{K\tau}\int\left[\tau\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_\pi+\pi\left(\frac{\partial\omega}{\partial\pi}\right)_\tau\right]d\pi+\frac{1}{R_\mu\tau}\int C_{p\mu,0}\,d\tau-\\
&\qquad-\frac{1}{K\tau}\int\left[\tau\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\tau^2}\right)_\pi+\pi\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_\pi\right]d\tau;\\
&\frac{S_\mu-S_{\mu0}}{R_\mu}=-\frac{1}{K}\int\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_\pi d\pi+\frac{1}{R_\mu}\int\frac{C_{p\mu,0}}{\tau}d\tau-\\
&\qquad-\frac{1}{K}\int\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\tau^2}\right)_\pi d\tau.
\end{aligned}\right\}\qquad(6\text{-}11)$$

Выражение для $\frac{I_\mu-I_{\mu,0}}{R_\mu T}$ получается из приведенного выражения для $\frac{U_\mu-U_{\mu0}}{R_\mu T}$ путем прибавления к правой части величины $\pi\omega/K\tau$; аналогично выражение для $F_\mu-F_{\mu,0}/R_\mu T$ получается путем вычитания из правой части выражения для $\frac{U_\mu-U_{\mu,0}}{R_\mu T}$ приведенного значения $\frac{S_\mu-S_{\mu,0}}{R_\mu}$. Прибавив к правой части полученного выражения $\frac{\pi\omega}{K\tau}$, найдем: $\frac{\Phi_\mu-\Phi_{\mu0}}{R_\mu T}$.

Совокупность уравнений (6-10) и (6-11) выражает расширенный закон соответственных состояний.

Воспользовавшись приведенным уравнением состояния (6-10), можно построить на π—ω диаграмме изотермы, соответствующие различным приведенным температурам (рис. 6-11). Для термодинамически подобных веществ изотермы в координатах π—ω должны иметь одинаковый вид. Одинаковыми будут и прямолинейные участки изотерм (определяемые условием $\int\limits_{\tau=\text{const}}\omega\,d\pi=0$), по которым осуществляется фазовый переход. Поэтому при одинаковых приведенных температурах все термодинамически подобные вещества должны обладать одинаковым приведенным объемом насыщенного пара и одинаковым приведенным объемом жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром.

Другими словами, в случае термодинамически подобных веществ приведенное давление насыщенного пара $\pi_s=p_s/p_к$ и приведенные объемы находящихся в равновесии насыщенного пара $\omega''=v''/v_к$ и жидкости в состоянии насыщения $\omega'=v'/v_к$ представляют собой универсальные функции приведенной температуры:

$$\left.\begin{aligned}
\pi_s&=f_p(\tau);\\
\omega'&=f_{v'}(\tau);\\
\omega''&=f_{v''}(\tau).
\end{aligned}\right\}\qquad(6\text{-}12)$$

Из закона соответственных состояний вытекает далее, что для теплоемкостей c_p и c_v, теплоты парообразования r, коэффициента поверхностного натяжения σ, вязкости η, теплопроводности λ, диффузии D термодинамически подобных веществ должны существовать следующие

общие зависимости:

$$\left.\begin{aligned}
c_p&=\frac{R_\mu}{\mu}f_{c_p}\left(\pi,\ \tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right);\\
c_v&=\frac{R_\mu}{\mu}f_{c_v}\left(\pi,\ \tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right);\\
r&=\frac{R_\mu}{\mu}T_\text{к}f_r\left(\tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right);\\
\sigma&=R_\mu^{1/3}p_\text{к}^{2/3}T_\text{к}^{1/3}f_\sigma\left(\tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right);\\
\eta&=\frac{\mu^{1/2}p_\text{к}^{2/3}}{R_\mu^{1/6}T_\text{к}^{1/6}}f_\eta\left(\pi,\ \tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right);\\
\lambda&=\frac{p_\text{к}^{2/3}R_\mu^{5/6}}{\mu^{1/2}T_\text{к}^{1/6}}f_\lambda\left(\pi,\ \tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right);\\
D&=\frac{R_\mu^{5/6}T_\text{к}^{5/6}}{\mu^{1/2}p_\text{к}^{1/3}}f_D\left(\pi,\ \tau,\ \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu}\right).
\end{aligned}\right\} \quad (6\text{-}13)$$

В уравнениях (6-12) и (6-13) μ — масса 1 *кмоль* вещества, а f представляют собой универсальные функции двух (а в некоторых случаях одного) из трех приведенных параметров π, τ и ω и величины $C_{p\mu,0}/R_\mu$. Вид этих функций подлежит определению из эксперимента.

Общие зависимости (6-12) и (6-13) позволяют по известным свойствам одного из веществ определять свойства других, термодинамически подобных ему веществ при тех же самых условиях, т. е. при одинаковых значениях приведенных параметров π и τ. С помощью этих зависимостей, исследовав на опыте свойства одного из веществ, можно определить свойства другого, подобного ему вещества при тех же значениях приведенных параметров.

Уравнения (6-13) могут быть получены путем применения расширенного закона соответственных состояний к превращению энергии при различных процессах изменения состояния тела (при изменении поверхности тела, диссипации механической энергии, распространении или передаче тепла и т. п.).

Существует еще и другой путь, заключающийся в следующем. Согласно общим положениям теории размерности любая из величин, характеризующих физические свойства тела, должна равняться произведению множителя, имеющего ту же размерность, что и рассматриваемое свойство, и составленного из определяющих молекулярных параметров, а именно[1]: критического давления $p_\text{к}$, критического объема $V_{\mu,\text{к}}$ (для 1 *моль* вещества), критической температуры $T_\text{к}$ и массы 1 *кмоль* μ, на безразмерную функцию двух приведенных термических параметров и отношения $C_{p\mu,0}/R_\mu$.

Комбинируя параметры $p_\text{к}$, $V_{\mu\text{к}}$, $T_\text{к}$ или $p_\text{к}$, $T_\text{к}$, μ, R_μ (поскольку $V_{\mu,\text{к}}$ равняется $R_\mu T_\text{к}/Kp_\text{к}$) так, чтобы получилась размерность интересующей нас величины, нетрудно найти выражение для размерного множителя каждой из общих зависимостей (6-13).

---

[1] Критические параметры, как уже указывалось в § 6-2, представляют собой обобщенную количественную характеристику действующих между молекулами сил и на этом основании должны быть отнесены к числу главнейших определяющих молекулярных параметров газообразных и жидких тел.

Таблица 6-3

Свойства жидких щелочных металлов

(при $\tau=\frac{T}{T_к}=0,25$)

Элемент	$\frac{\eta T_к^{1/6}}{\mu^{1/2}p_к^{2/3}}$	$\frac{\lambda\mu^{1/2}T_к^{1/6}}{p_к^{2/3}}$	$\frac{r}{RT_к}$
Na	4,67	22	11,68
K	4,87	27,6	11,58
Rb	—	34,5	11,73
Cs	4,86	25,9	11,78

Зависимости (6-13) достаточно хорошо подтверждаются опытом (заметим попутно, что в литературе встречаются обычно первые четыре зависимости; пятая, шестая и седьмая зависимости получены И. И. Новиковым и приводятся в настоящем курсе впервые). Это наглядно видно на примере расплавленных жидких щелочных металлов, в частности натрия, калия, рубидия, цезия, которые, как известно, составляют группу термодинамически подобных веществ.

Уравнения (6-13) хорошо выполняются также для поверхностного натяжения σ. Для указанных жидких металлов, например, при температуре плавления

$$\sigma_{пл}=0,296T_к^{1/3}p_к^{2/3},$$

причем отклонение экспериментальных данных от этого значения не превышает 4%.

Известно большое количество приближенных эмпирических зависимостей для ряда теплофизических свойств термодинамически подобных веществ, в частности теплоты кипения, теплоты плавления, поверхностного натяжения и т. д. Большинство этих зависимостей основывается на том факте, что температуры плавления и кипения при нормальных условиях являются с о о т в е т с т в у ю щ и м и температурами, т. е. составляют для некоторых групп веществ одну и ту же долю критической температуры.

В качестве примера приведем некоторые из этих формул. Согласно правилу Кларка для температуры плавления приближенно верно соотношение

$$\frac{T_{пл}}{T_к}=0,44,$$

а согласно правилу Гульдберга—Гюи, для температуры кипения

$$\frac{T_{кип}}{T_к}=0,64.$$

Правило Трутона—Пиктэ для определения теплоты кипения:

$$\frac{\mu r}{T_{кип}}=20\,\frac{ккал}{кмоль\cdot{}^\circ К}.$$

Насколько точно выполняется это правило, можно судить, рассматривая табл. 6-4. Все зависимости такого рода являются приближенными и выполняются с удовлетворительной точностью только для определенных групп термодинамически подобных веществ.

Эмпирические формулы можно найти в специальных справочниках.

Таблица 6-4

Теплоты кипения некоторых веществ

Вещество	Температура кипения $T_{кип}$, °К	Теплота кипения μr, *ккал/кмоль*	Отношение $\mu r/T_{кип}$, *ккал/кмоль*·°К
Неон	27,2	416	15,3
Азот	77,5	1 360	17,6
Аргон	87,5	1 500	17,2
Кислород	90,6	1 660	18,3
Диэтиловый эфир	307	6 470	21,1
Четыреххлористый углерод	350	7 140	20,4
Бензол	353	7 350	20,8
Метиловый спирт	337,7	8 380	24,8

Как указывалось выше, любое уравнение состояния, справедливое для данной группы веществ и содержащее лишь две индивидуальные константы, может быть преобразовано в приведенное уравнение, применимое к любому из рассматриваемых веществ и являющееся выражением закона соответственных состояний для данной группы веществ.

Число индивидуальных констант, входящих в уравнение состояния, как это видно из общего уравнения (6-1), равно числу констант, содержащихся в аналитическом выражении для потенциальной энергии $u(r)$ взаимодействия двух молекул вещества. Оно равно по меньшей мере 3; поэтому и в уравнение состояния войдет более двух индивидуальных констант и, следовательно, единого приведенного уравнения состояния, имеющего силу для всех без исключения веществ, быть не может, т. е. закон соответственных состояний в общем случае не имеет места. Однако среди различных веществ можно найти такие, у которых либо одна (или несколько) из индивидуальных констант одинаковы, либо между двумя индивидуальными константами существует общее для этих веществ численное соотношение. В таком случае одна из этих констант перестает быть индивидуальной и становится как бы групповой константой, общей для данной группы веществ; соответственно число индивидуальных констант для каждого из этих веществ уменьшается на единицу, и если, например, общее число констант равнялось 3, то в пределах данной группы индивидуальных констант будет только две. В этом случае для рассматриваемой группы веществ будет иметь силу закон соответственных состояний, а составляющие эту группу вещества будут термодинамически подобными.

Изучение межмолекулярных сил показывает далее, что для отдельных групп веществ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул может быть представлена в виде произведения некоторого постоянного множителя u_0, имеющего размерность энергии, на одну и ту же для всех веществ данной группы (или, другими словами, универсальную) функцию ψ безразмерного расстояния между центрами молекул r/d_0, где d_0 — некоторая константа, т. е.

$$u(r) = u_0 \psi\left(\frac{r}{d_0}\right).$$

В этом случае каждое из веществ данной группы характеризуется двумя индивидуальными константами, а именно u_0 и d_0 [остальные константы, которые могут входить в выражение для $u(r)$ являются общими для всех веществ данной группы], и поэтому в силу сказанного выше все эти вещества являются термодинамически подобными.

Частным видом указанной зависимости для $u(r)$ является случай, когда $u_0 = \alpha T_к$, а $d_0 = \beta \sqrt[3]{V_к}$, где α и β — числовые коэффициенты, одинаковые для всех веществ группы.

Приведенные примеры показывают, что условия термодинамического подобия связаны в конечном счете с характером потенциальной энергии взаимодействия и целиком определяются им. Поэтому из анализа $u(r)$ для различных веществ могут быть, помимо рассмотренных, получены еще и другие условия термодинамического подобия, справедливые в пределах отдельных групп веществ.

На практике можно руководствоваться следующим правилом: вещества, относящиеся к одному и тому же типу химических соединений и имеющие одинаковые критические коэффициенты, образуют группу термодинамически подобных веществ. Если к тому же эти вещества имеют одинаковое или близкое значение отношения $C_{p\mu,0}/R_\mu$ (это условие приближенно выполняется, если молекулы рассматриваемых веществ состоят из одинакового числа атомов), то функции f в уравнениях (6-12) и (6-13) будут для них вполне тождественными.

Проиллюстрируем практическое применение теории термодинамического подобия на следующем примере.

Пусть требуется определить вязкость сжиженного кислорода (т. е. значение η на левой пограничной кривой) при $T=135°$ К ($\tau=0,874$). Веществом, термодинамически подобным кислороду, является азот, поскольку у O_2 и N_2 значения критических коэффициентов близки. У сжиженного азота значение вязкости при $\tau=0,874$ равняется $7,6 \cdot 10^{-4}$ *н·сек/м²*.

Воспользовавшись уравнением (6-13) для η и имея в виду, что на кривой фазового равновесия η является функцией τ и $c_{p,\sigma/R}$, получим:

$$\eta_{O_2}=\eta_{N_2}\left(\frac{\mu_{O_2}}{\mu_{N_2}}\right)^{1/2}\left(\frac{p_{\text{к}, O_2}}{p_{\text{к} N_2}}\right)^{2/3}\left(\frac{T_{\text{к} N_2}}{T_{\text{к} O_2}}\right)^{1/6},$$

что дает для $\tau=0,874$:

$$\eta_{O_2}=7,6\cdot 10^{-4}\cdot 1,34=10,2\cdot 10^{-4}\ \text{н·сек/м}^2.$$

Экспериментальное значение η_{O_2} для температуры 135° К составляет $9,8\cdot 10^{-6}$ *н·сек/м²*.

В заключение уместно высказать следующее замечание. При описании термодинамических свойств равновесно сосуществующих жидкой и газообразной фаз значение всех свойств относят к величине данного свойства в критической точке, т. е. за естественный масштаб принимают критические параметры. Подобный выбор, как ясно из предыдущего, является вполне обоснованным; он вытекает из аналогии жидкого и газообразного состояний вещества при сравнительно больших температурах.

При меньших температурах, например вблизи температуры плавления, жидкость по своей структуре ближе к твердому состоянию, нежели к газообразному. В этом случае при сопоставлении свойств жидкой и твердой фаз за естественный масштаб следует принимать уже не критические параметры, а другие характеристики, которые вытекают из аналогии между жидким и твердым состояниями. Одной из таких удобных характеристик является величина так называемого свободного объема жидкости, представляющего собой объем, приходящийся на долю одной частицы жидкости при какой-либо характерной температуре (например, при температуре тройной точки или при $T\to 0$; в последнем случае величина свободного объема определяется экстраполяцией).

6-4. СМЕСЬ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В отличие от смеси идеальных газов в смеси реальных газов вследствие межмолекулярного взаимодействия значение какой-либо из термодинамических функций для всей смеси не равняется сумме значений этой функции для каждого из составляющих смесь газов.

Исследование свойств реальных газов показывает, что термодинамические функции смеси реальных газов при не очень больших плотностях (т. е. в вандерваальсовском приближении) могут рассчитываться по следующим формулам, внешне вполне сходным с формулами (5-42), (5-45), (5-54), (5-55) и (5-59) для смеси идеальных газов:

$$p\left(T, \frac{V}{G}\right)=\sum_j z_j p_j\left(T, \frac{V}{\mu_j M}\right); \tag{6-14}$$

$$u\left(T, \frac{V}{G}\right)=\sum_j g_j u_j\left(T, \frac{V}{\mu_j M}\right); \tag{6-15}$$

$$i\left(T, \frac{V}{G}\right)=\sum_j g_j i_j\left(T, \frac{V}{\mu_j M}\right); \tag{6-16}$$

$$s\left(T, \frac{V}{G}\right)=\sum_j g_j s_j\left(T, \frac{V}{\mu_j M}\right)-\frac{M}{G} R_\mu \sum_j z_j \ln z_j. \tag{6-17}$$

В этих уравнениях: M — общее число молей смеси; G — общая масса смеси; V/G — удельный объем смеси; $V/(\mu_j M)$ — удельный объем j-го компонента, находящегося в количестве M *моль* в объеме смеси V при температуре ее T; p_j — давление j-го компонента смеси, взятого в количестве M *моль* и имеющего удельный объем $V/(\mu_j M)$ и ту же температуру T, что и вся смесь; u_j, i_j, s_j — удельные внутренние энергия, энтальпия и энтропия j-го компонента при значении удельного объема $V/(\mu_j M)$ и температуре T. Значения p_j, u_j, i_j, s_j могут быть взяты из термодинамических таблиц для каждого из веществ, входящих в состав смеси.

С помощью уравнения для i легко получить следующее выражение для удельной теплоемкости смеси газов:

$$c_p\left(T, \frac{V}{G}\right) = \sum_j g_j c_{p,j}\left(T, \frac{V}{\mu_j M}\right).$$

Следует подчеркнуть, что хотя уравнения (6-14), (6-15), (6-16) и (6-17) по форме совпадают с аналогичными уравнениями (5-42) — (5-59) для смеси идеальных газов, между смесями идеальных и реальных газов имеется существенное различие. В случае идеальных газов имеет место аддитивность термодинамических свойств при смешении, выражаемая уравнениями (5-52) и (5-53), тогда как в случае реальных газов подобная аддитивность отсутствует и уравнений, аналогичных (5-52) и (5-53), не существует.

Вычислим в качестве примера давление 49,54 *л* смеси азота и водорода, состоящей из 1/4 *кмоль* N_2 и 3/4 *кмоль* H_2 при температуре 0° С.

Рассчитаем прежде всего удельные объемы:

$$v_{N_2} = \frac{V}{\mu_{N_2} M}; \quad v_{H_2} = \frac{V}{\mu_{H_2} M},$$

которые имели бы N_2 и H_2, если бы каждый из них был взят в условиях смеси (т. е. при $T=0$° С и $V=49{,}54$ *л*) в количестве, равном общему числу киломолей смеси. Так как по условиям задачи $M=1/4+3/4=1$, то

$$v_{N_2} = 1{,}7\ л/кг; \quad v_{H_2} = 24{,}8\ л/кг.$$

Далее по термодинамическим таблицам N_2 и H_2 определяем давление N_2 и H_2 при найденных удельном объеме и температуре 0° С:

$$p_{N_2} = 830\ бар; \quad p_{H_2} = 666\ бар.$$

По формуле (6-14) вычисляем общее давление смеси:

$$p = z_{N_2} p_{N_2} + z_{H_2} p_{H_2};$$

так как $z_{N_2} = 1/4$; $z_{H_2} = 3/4$, то $p = 0{,}25 \cdot 830 + 0{,}75 \cdot 666 = 706$ *бар*.

Измеренное на опыте значение p в данных условиях составляет 700 *бар*. Таким образом, вычисленное по формуле (6-14) значение p хорошо согласуется с опытом. Заметим, что если бы мы воспользовались при вычислении давления уравнениями (5-42) и (5-45) для смеси идеальных газов, то получили бы $p=470$ *бар*, что значительно отличается от опыта.

Для грубой оценки вязкости и теплопроводности смеси газов и жидкостей при близких значениях η и λ можно воспользоваться соотношениями аддитивности:

$$\frac{1}{\eta} = \Sigma \frac{z_j}{\eta_j};$$

$$\lambda = \Sigma z_j \lambda_j.$$

В случае смеси термодинамически подобных веществ (газов и жидкостей), имеющих не сильно различающиеся значения вандерваальсов-

ской константы a, примерно одинаковые значения молярной теплоемкости $C_{p\mu,0}$ и близкие значения критической температуры, вязкость и теплопроводность смеси могут вычисляться по следующим формулам:

$$\frac{1}{\eta^{3/2}}=\Sigma\frac{z_j}{\eta_j^{3/2}}\left(\frac{\mu_j}{\Sigma\mu_j z_j}\right)^{3/4};$$

$$\frac{1}{\lambda^{3/2}}=\Sigma\frac{z_j}{(\lambda_j)^{3/2}}\left(\frac{\Sigma\mu_j z_j}{\mu_j}\right)^{3/4}.$$

Вычислим, например, вязкость сжиженной смеси, состоящей из 27,2% (по массе) метана CH_4 и 72,8% азота N_2 при температуре 176° С; вязкость CH_4 при этой температуре равна $169{,}1\cdot10^{-6}$ *н·сек/м²*, а N_2 $100\cdot10^{-6}$ *н·сек/м²*.

Метан и азот могут приближенно считаться термодинамически подобными веществами, так как критические коэффициенты их соответственно равны 3,52 и 3,54, а критические температуры (191 и 126° К) достаточно близки. Воспользовавшись формулой для η, найдем (рассчитав сначала $z_{CH_4}=0{,}395$ и $z_{N_2}=0{,}605$):

$$\frac{1}{\eta^{3/2}}=\left[\frac{0{,}393}{169{,}1^{3/2}}\left(\frac{16}{0{,}393\cdot16+0{,}607\cdot28}\right)^{3/4}+\right.$$
$$\left.+\frac{0{,}607}{100^{3/2}}\left(\frac{28}{0{,}393\cdot16+0{,}607\cdot28}\right)^{3/4}\right]\cdot10^9,$$

откуда следует, что η смеси равняется $114\cdot10^{-6}$ *н·сек/м²*; опыт дает для этой температуры $114{,}5\cdot10^{-6}$ *н·сек/м²*.

6-5. ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИСПАРЕНИИ

Равновесный фазовый переход от жидкого состояния к газообразному при данном давлении, т. е. от точки *1* на левой ветви пограничной кривой до точки *2* на правой ветви её (рис. 6-12), происходит, как это было показано в § 4-4, при вполне определенной температуре и изображается прямолинейным участком изотермы *1—2*.

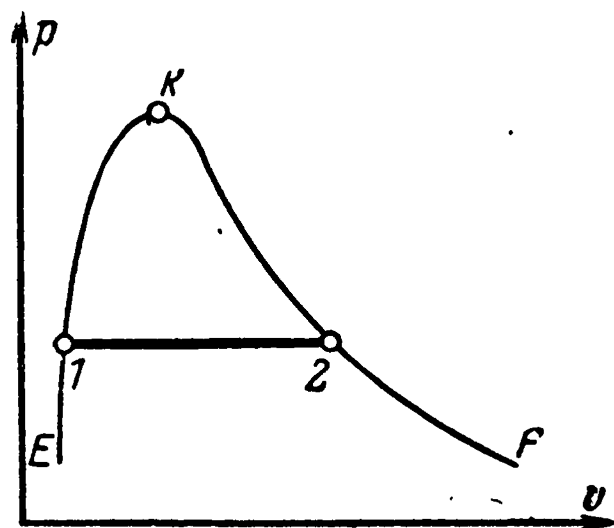


Рис. 6-12.

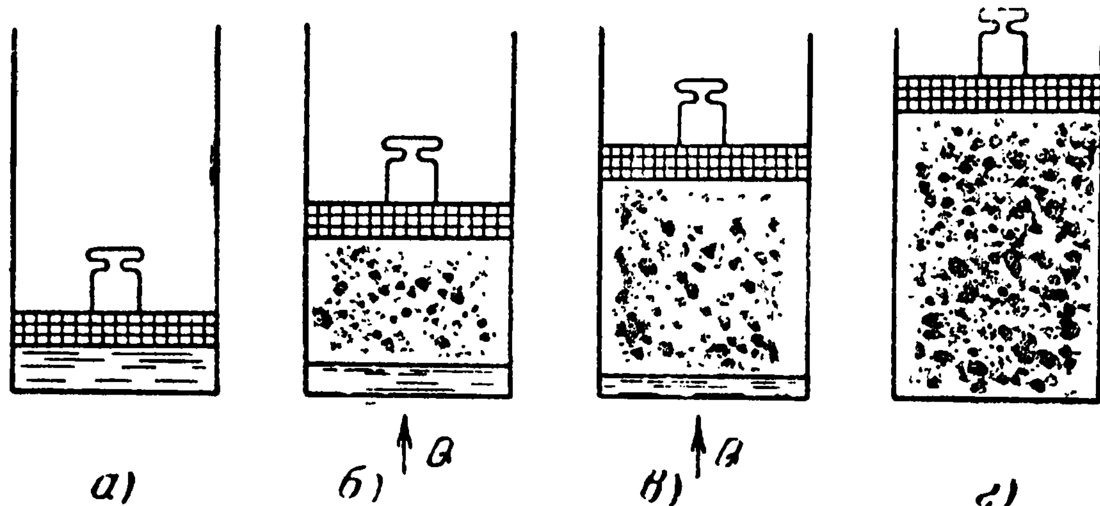


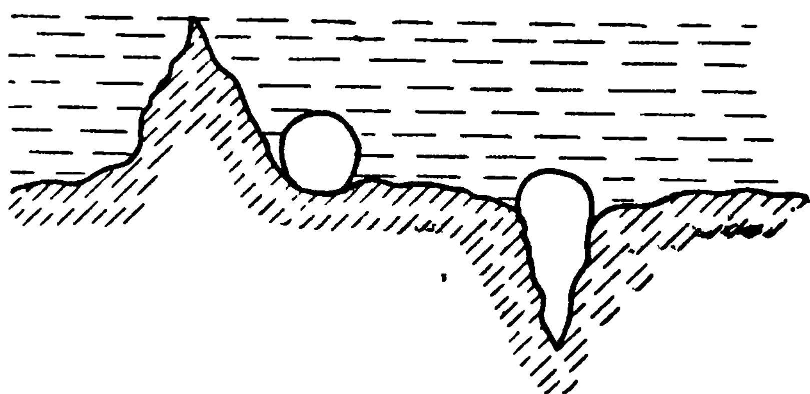
Рис. 6-13.

С молекулярной точки зрения переход от жидкости к пару состоит в испарении жидкости, т. е. в вылете некоторой доли находящихся в тепловом движении молекул вещества за пределы жидкой фазы.

Предположим, что в закрытом сосуде (например, в цилиндре под поршнем) находилась сначала жидкость (рис. 6-13,*а*); это состояние соответствует точке *1* на фазовой диаграмме. Если теперь к сосуду подвести некоторое количество тепла, то часть жидкости испарится, т. е. перейдет в пар, причем давление и температура жидкости не изменятся (состояние *б* на рис. 6-13). Дальнейший процесс фазового перехода от точки *1* фазовой диаграммы к точке *2* схематически изобразится состояниями *в* и *г* на рис. 6-13.

Как уже отмечалось, давление и температура жидкости и пара при равновесном фазовом переходе не изменяются; полный объем, занимае-

мый паром и жидкостью, растет по мере перехода из *1* в *2* вследствие меньшей плотности паровой фазы по сравнению с жидкой. Вылетающие из жидкости молекулы заполняют свободное пространство над поверхностью жидкости и образуют насыщенный пар[1]. Часть этих молекул вследствие теплового движения возвращается в жидкость. Между переходом молекул из жидкости в пар и обратным переходом молекул из пара в жидкость устанавливается динамическое равновесие, в результате которого плотность молекул над жидкостью, а следовательно, и давление насыщенного пара принимают при данной температуре вполне определенные величины. С изменением температуры равновесие смещается, вызывая соответствующие изменения плотности и давления насыщенного пара.


Рис. 6-14.

Испарение жидкости происходит не только со свободной поверхности, но и внутрь паровых пузырьков, которые при определенных условиях образуются в самой жидкости. Если образование паровых пузырьков возможно, они возникают в жидкости в больших количествах, а так как суммарная поверхность их во много раз превосходит свободную поверхность жидкости, то испарение внутрь паровых пузырьков приобретает преобладающее значение. Паровые пузырьки образуются преимущественно на стенках поверхности нагрева, где имеются выступы или впадины шероховатости (рис. 6-14). Раз образовавшись, паровой пузырек становится центром испарения жидкости. Размеры парового пузырька по мере испарения в него жидкости растут, вследствие чего увеличивается пропорциональная объему пузырька подъемная сила, под действием которой пузырек по достижении определенного размера, характеризуемого так называемым отрывным диаметром, отрывается от стенки и, преодолевая силы гидродинамического сопротивления окружающей жидкости, всплывает наверх, на поверхность жидкости и лопается. Вместо всплывшего пузырька на том же месте сразу или через некоторое время образуется новый паровой пузырек. Путем движения паровых пузырьков из нижних слоев жидкости к поверхности ее осуществляется непрерывный транспорт образующихся внутри жидкости паров в пространство над жидкостью.

КИПЕНИЕ ЖИДКОСТИ

Процесс интенсивного парообразования, происходящий во всем объеме жидкости, с образованием большого числа паровых пузырьков называется кипением жидкости. При равновесном процессе кипения температура жидкости и давление, под которым она находится, должны удовлетворять условию $p=p_s(T)$; для поддержания постоянной температуры к жидкости должно подводиться тепло в количестве, равном теплоте испарения.

Температурой насыщения T_s жидкости при данном внешнем давлении называют температуру, при которой давление насыщенного пара жидкости (над плоской поверхностью ее) равно внешнему давлению.

Обычно во всех жидкостях содержатся в растворенном состоянии воздух и другие газы[2]; такие жидкости закипают, как только температура их при нагревании достигает температуры кипения.

---

[1] В открытом сосуде над поверхностью жидкости также находится насыщенный пар в виде тонкого парового слоя.

[2] Кроме того, газы могут быть адсорбированы стенками сосуда.

В тех случаях, когда жидкость не содержит растворенных газов, кипение жидкости начинается при несколько большей температуре, чем та, которая соответствует равенству давления насыщенных паров и внешнего давления, т. е. жидкость к моменту начала кипения оказывается перегретой. Явление перегрева кипящей жидкости имеет следующее объяснение. Внутри образовавшегося в жидкости парового пузырька давление насыщенного пара из-за действия сил молекулярного притяжения будет меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью при той же температуре. Это ясно из следующих элементарных соображений.

Вылет молекул из жидкости при вогнутой поверхности последней сопряжен с преодолением дополнительного по сравнению со случаем плоской поверхности притяжения молекул, находящихся в густо заштрихованной области (рис. 6-15; радиус круга равняется радиусу действия молекулярных сил). Поэтому из жидкости могут вылететь сравнительно более быстрые молекулы, вследствие чего общее число испарившихся в единицу времени молекул уменьшится, а плотность молекул и давление в паровой фазе окажутся меньшими по сравнению с теми, что были бы над плоской поверхностью раздела. При выпуклой поверхности жидкости испарение, наоборот, будет облегчено из-за уменьшения числа молекул, притяжение которых надо преодолеть; вследствие этого давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости, например, над каплей, будет больше, чем над плоской поверхностью.

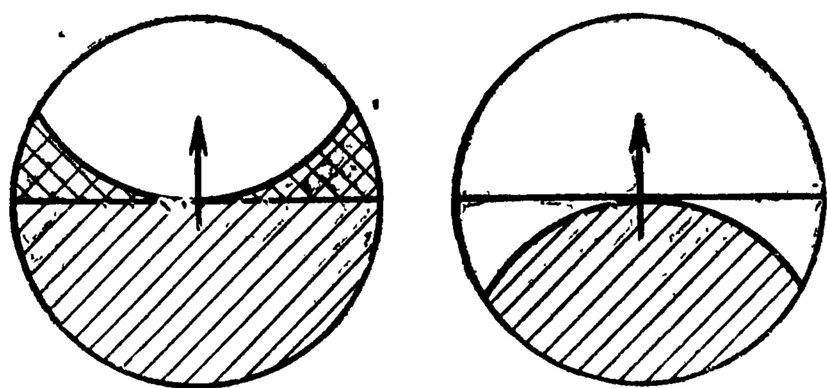


Рис. 6-15.

Когда температура жидкости достигает температуры кипения и давление насыщенного пара над поверхностью жидкости в сосуде (которая из-за сравнительно больших размеров сосуда не отличается сколько-нибудь заметно от плоской) становится равным внешнему давлению, давление насыщенного пара внутри паровых пузырьков в жидкости, всегда меньшее, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью, становится ниже внешнего давления, и поэтому такой паровой пузырек, если он каким-либо образом и возник внутри жидкости, будет раздавлен превосходящим внешним давлением. Для того чтобы паровой пузырек в жидкости мог образоваться и существовать, необходимо, чтобы давление насыщенного пара p''_ρ внутри пузырька стало равным общему давлению на пузырек, которое складывается из: 1) внешнего давления p на жидкость; 2) капиллярного давления p_σ, обусловленного действием сил поверхностного натяжения на границе парового пузырька с жидкостью и равного, как было показано в § 4-8, в случае сферического пузырька $2\sigma/\rho$; 3) гидростатического давления $h\rho g$, которым мы вследствие малости глубины h в дальнейшем пренебрегаем:

$$p''_\rho = p' + \frac{2\sigma}{\rho}.$$

Так как давление насыщенного пара есть возрастающая функция температуры, то для того чтобы давление насыщенного пара в пузырьке достигло необходимой величины, температура жидкости у нагреваемых стенок сосуда, на которых образуются паровые пузырьки, должна повыситься по сравнению с температурой насыщения T_s (при данном внешнем давлении) на некоторую положительную величину ΔT, такую, при которой удовлетворялось бы приведенное соотношение для p''_ρ.

Положительную величину ΔT, равную разности температуры T, при которой начинается кипение жидкости при данном внешнем давлении, и температуры T_s, при которой давление насыщенных паров жидкости равно внешнему давлению, называют степенью перегрева жидкости при кипении. Перегрев жидкости является необходимым условием кипения; без перегрева возникновение паровых пузырьков в чистой жидкости невозможно.

При наличии в жидкости растворенного воздуха или других газов испарение происходит в воздушные пузырьки, вследствие чего действие сил поверхностного натяжения оказывается компенсированным и не сказывается на кипении, в частности не приводит к заметному перегреву жидкости.

КОНДЕНСАЦИЯ ПАРА

Сжатие насыщенного пара, производимое без отвода тепла, может в зависимости от начальных условий сопровождаться как конденсацией пара, т. е. превращением его в жидкость, так и, наоборот, переходом пара из насыщенного состояния в ненасыщенное. При отводе тепла сжатие насыщенного пара всегда приводит к конденсации пара.

Равновесная конденсация насыщенного пара при данном постоянном внешнем давлении будет согласно условиям (4-33) равновесия фаз протекать при неизменной температуре; графически этот процесс изображается отрезком *2—1* изотермы на рис. 6-12. Количество отводимого при этом тепла равняется теплоте испарения жидкости в тех же условиях.

Явление конденсации противоположно процессу испарения жидкости и состоит в образовании по всему объему, занимаемому насыщенным паром, капелек жидкости, размеры которых по мере сжатия пара растут.

Образование капелек жидкости происходит особенно интенсивно, если в паре имеются пылинки или электрические заряженные частицы (в частности, ионы), которые могут служить центрами конденсации. В этом случае, наиболее типичном для обычных условий, малое сжатие насыщенного пара вызывает его конденсацию.

Если посторонние центры конденсации отсутствуют, то сжатие насыщенного пара до определенного предела не приводит к образованию капелек жидкости, т. е. имеет место задержка конденсации. Причина этого заключается в следующем.

Равновесное давление пара над маленькой капелькой всегда больше, чем над плоской поверхностью жидкости, вследствие чего пар, являющийся насыщенным по отношению к плоской поверхности, по отношению к маленькой жидкой капельке является ненасыщенным. Поэтому маленькая капелька жидкости, если она образуется в сосуде, где имеется насыщенный (по отношению к плоской поверхности) пар, не будет находиться в равновесии с последним и испарится. Чтобы капелька не испарялась, необходимо, чтобы давление пара было доведено, например путем сжатия его, до значения давления паров, насыщающих пространство над капелькой данного размера; в этот момент между капелькой и паром установится равновесие, а при дальнейшем сжатии пара начнется его конденсация на капельке, результатом чего будет рост последней.

Таким образом, конденсация насыщенного пара при отсутствии посторонних центров конденсации начинается лишь после того, как в нем образовались капельки вполне определенных размеров; капельки, имеющие эти критические размеры (радиус $\rho_{кр}$) и находящиеся в равновесии с паром, называют зародышевыми.

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗ ПРИ НАЛИЧИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Условия равновесия жидкой и газообразной фаз, выведенные в § 4-4, относились по существу к тому случаю, когда количества обеих фаз, или, лучше сказать, объемы обеих фаз, были бесконечно велики, и поэтому поверхность раздела обеих фаз могла рассматриваться как плоская. При плоской поверхности раздела фаз поверхностное натяжение не проявляет своего действия, вследствие чего оно не входит в условия равновесия.

Противоположным случаем является равновесие незначительной по своим размерам жидкой капли в большом объеме газообразной фазы, или равновесное существование парового пузырька в массе жидкости.

Рассмотрим сначала равновесное сосуществование жидкой сферической капли радиусом ρ с паровой фазой.

В согласии со сказанным в § 4-10 изобарный потенциал жидкой капли радиусом ρ равняется:

$$\Phi^{(1)} = \varphi^{(1)} G^{(1)} + \sigma\Omega,$$

где $G^{(1)}$ — масса капли, равная $\frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \rho^3}{v^{(1)}}$, а Ω — наружная поверхность капли, равная $4\pi\rho^2$; $\varphi^{(1)}$ — химический потенциал жидкой фазы в обычном смысле (т. е. при бесконечно большом объеме жидкой фазы).

Изобарный потенциал системы, состоящей из жидкой капли и паровой фазы, будет равен:

$$\Phi = \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)},$$

где $\Phi^{(2)}$ — изобарный потенциал паровой фазы.

Рассмотрим состояние равновесия этой системы. Если внешнее давление p' (совпадающее в данном случае с давлением паровой фазы) и температура T', при которых находится система, постоянны, то условие равновесия $d\Phi = 0$ имеет вид:

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} - T'(dS^{(1)} + dS^{(2)}) + p'(dV^{(1)} + dV^{(2)}) + \\ + \varphi^{(1)} dG^{(1)} + \varphi^{(2)} dG^{(2)} = 0.$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p,$$

причем для жидкой фазы в соответствии со сказанным в § 4-10

$$\left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right) = -p^{(1)} = -\left(p' - \frac{2\sigma}{\rho}\right),$$

находим:

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} = T' dS^{(1)} + T' dS^{(2)} - \left(p' - \frac{2\sigma}{\rho}\right) dV^{(1)} - p' dV^{(2)}.$$

Принимая во внимание далее, что вследствие постоянства общей массы системы

$$dG^{(2)} = -dG^{(1)},$$

из условия равновесия получим:

$$\frac{2\sigma}{\rho} dV^{(1)} + (\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)}) dG^{(1)} = 0.$$

Но для капли

$$dV^{(1)} = 4\pi\rho^2 d\rho;$$

$$dG^{(1)} = \frac{4\pi\rho^2}{v^{(1)}} d\rho.$$

Поэтому последнее соотношение может быть переписано в виде:

$$\left(\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} + \frac{2\sigma v^{(1)}}{\rho}\right) d\rho = 0,$$

или, так как $d\rho \neq 0$,

$$\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \frac{2\sigma v'}{\rho}. \tag{6-18}$$

В случае, когда в жидкости находится сферический паровой пузырек радиусом ρ, условия равновесия парового пузырька с жидкой фазой приводятся, как нетрудно показать, к виду

$$\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = -\frac{2\sigma v''}{\rho}. \tag{6-19}$$

Из уравнений (6-18) и (6-19) вытекает, что при наличии поверхностного натяжения химические потенциалы равновесно сосуществующих фаз неодинаковы и различаются на величину, пропорциональную $2\sigma/\rho$. Таким образом, условия равновесия фаз при наличии поверхностного натяжения сводятся к равенству температур обеих фаз при различии в давлениях обоих на величину $2\sigma/\rho$ и различии в химических потенциалах на величину, пропорциональную $2\sigma/\rho$.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЖИДКОСТИ

Продифференцировав уравнение (6-18) по давлению p при $T = \text{const}$ и учитывая, что согласно (4-19) $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$, получим (обозначив, как прежде, $v^{(2)} = v''$; $v^{(1)} = v'$):

$$v'' - v' = -\frac{2v'\sigma}{\rho^2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T + \frac{2\sigma}{\rho}\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_T.$$

Для жидкостей величина $(\partial v'/\partial p)_T$ настолько мала, что член $\frac{2\sigma}{\rho}\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_T$ можно считать равным нулю. При температурах, не очень близких к критической, v' много меньше v'', причем v'' в случае сравнительно малых давлений пара можно положить равным RT/p.

Следовательно, при указанном приближении

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{2v'\sigma} \cdot \frac{\rho^2}{p}.$$

Проинтегрировав это уравнение и учитывая, что при $\rho \to \infty$ p'' равняется давлению насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости p_s, получим:

$$p''_\rho = p_s e^{\frac{2v'\sigma}{RT\rho}}. \tag{6-20}$$

Из этой формулы видно, что **давление пара над жидкой каплей, находящейся в равновесии с паром, больше давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости в** $e^{\frac{2v'\sigma}{RT\rho}}$ **раз.**

Давление в паровом пузырьке, находящемся в равновесии с жидкостью, согласно общей формуле (4-46) всегда больше давления жидкости на величину $2\sigma/\rho$, т. е.

$$p''_\rho = p'_\rho + \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{6-21}$$

В заключение покажем, каким образом формула (6-20) для равновесного давления пара над жидкой каплей может быть получена методом циклов.

Предположим, что имеются два сообщающихся сосуда, один из которых является капилляром; вверху эти сосуды соединены камерой, в которой может перемещаться поршень (рис. 6-16).

Уровень жидкости в левом капиллярном сосуде будет в том случае, если жидкость смачивает стенки сосуда, согласно § 4-10 выше, чем в правом широком сосуде, на высоту h.

Обозначим давление насыщенного пара над вогнутым мениском жидкости в левом сосуде через p''_ρ, а давление его над плоской поверхностью жидкости в правом сосуде через p_s. На высоте h давление насыщенного пара p в правом сосуде вследствие действия силы тяжести будет меньше и согласно барометрической формуле равно:

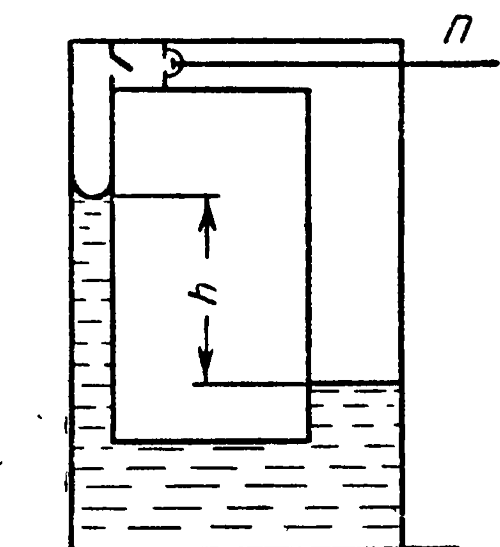


Рис. 6-16.

$$p = p_s e^{-\frac{gh}{RT}}.$$

Это давление должно быть в точности равно давлению насыщенного пара над вогнутым мениском жидкости в левом сосуде, т. е.

$$p_\rho = p_s e^{-\frac{gh}{RT}}.$$

Действительно, если бы эти давления не были равны, то на поршень $П$ действовали бы с обеих сторон разные силы, разность которых можно было бы использовать для совершения работы. В частности, снабдив сосуд и поршень клапанами, можно было бы осуществить периодически действующую машину, приводимую в движение разностью давлений пара в левом и правом сосудах. Такая машина производила бы положительную работу за счет охлаждения окружающей сосуды среды, т. е. представляла бы собой вечный двигатель второго рода, что согласно второму началу термодинамики невозможно; поэтому давления насыщенного пара в левом и правом сосудах на одной и той же высоте не могут быть различными.

Из условия равновесия на поверхности жидкости в левом сосуде следует далее, что сумма всех сил, действующих сверху вниз и снизу вверх на эту поверхность, равна нулю, т. е. сила поверхностного натяжения уравновешивает разность гидростатических давлений жидкого и парового столбов высотой h:

$$gh\left(\frac{1}{v'} - \frac{1}{v''}\right) = \frac{2\sigma}{\rho}.$$

Так как $v'' \gg v'$, то величину в скобке можно положить равной $1/v'$.

С помощью полученного соотношения преобразуем выражение для p к следующему виду:

$$p_\rho = p_s e^{-\frac{2\sigma v'}{\rho RT}},$$

что полностью совпадает (учитывая отрицательный знак радиуса кривизны жидкого мениска, т. е. $\rho < 0$) с формулой (6-20).

ПЕРЕГРЕВ ЖИДКОСТИ ПРИ КИПЕНИИ

С помощью уравнения (4-44) можно определить, как будет изменяться при постоянном давлении одной из фаз температура фазового перехода с изменением радиуса кривизны поверхности раздела.

Предположим, что поверхность раздела, бывшая вначале плоской, претерпела небольшое искривление, так что радиус кривизны ее стал равным ρ, причем внешнее давление на жидкую фазу не изменилось.

Так как по предположению давление p' жидкой фазы одинаково до искривления поверхности и после него, то согласно (4-44) температура, имеющая для обеих сосуществующих фаз одно и то же значение, должна измениться; равным образом изменится и давление второй фазы. Температура находящихся в равновесии фаз при искривленной поверхности раздела будет равна $T_s+\Delta T$, где T_s — температура тех же фаз при равновесии на плоской поверхности раздела, а давление второй фазы p''_ρ станет равным $p_s+\frac{2\sigma}{\rho}$;

Подставив значения $\Delta p'=0$ и $\Delta p''=2\sigma/\rho$ в уравнение (4-44), получим:

$$\Delta T=\frac{2\sigma v''T}{r\rho}. \qquad (6\text{-}22)$$

Так как величина ρ положительна, то $\Delta T>0$.

В формуле (6-22) v'', r, σ — значения объема насыщенного пара, теплоты испарения и коэффициента поверхностного натяжения при температуре T_s (т. е. до изменения кривизны поверхности).

В случае изменения кривизны поверхности раздела фаз в условиях постоянного давления газообразной фазы формула для изменения равновесной температуры фаз имеет следующий вид:

$$\Delta T=\frac{2\sigma v'T}{r\rho}. \qquad (6\text{-}23)$$

Формула (6-23) может быть применена для определения степени перегрева жидкости, не содержащей растворенных в ней посторонних газов и кипящей в условиях постоянного, например атмосферного, давления на жидкость. При этом нужно иметь в виду, что образующиеся на стенках сосуда паровые пузырьки имеют радиус того же порядка величины, что и выступы (впадины), шероховатости нагреваемых стенок сосуда.

Формулы (6-22) и (6-23) могут быть получены также из уравнений (6-18) и (6-19), выражающих условия равновесия фаз при искривленной поверхности раздела. Продифференцировав эти уравнения по T при $p=\text{const}$ и имея в виду, что $(\partial\varphi/\partial T)_p=-s$, а $\Delta\frac{1}{\rho}$ в рассматриваемом случае равняется $1/\rho$, после несложных преобразований придем к (6-22) и (6-23).

РАЗМЕРЫ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ

Если в одной из фаз вещества образуется некоторое количество второй фазы, то при наличии поверхностного натяжения изобарный потенциал всей системы изменяется на величину, состоящую из двух членов, первый из которых равняется произведению разности химических потенциалов новой и первоначальной фаз на количество образующей фазы, а второй, представляющий собой вклад поверхностной энергии, равен произведению поверхностного натяжения на поверхность раздела фаз. Так, например, при образовании в первой фазе жидкой сферической капельки изобарный потенциал системы изменится на величину

$$\Delta\Phi=(\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})\Delta G^{(1)}+\sigma\Omega,$$

или, так как

$$\Delta G^{(1)}=\frac{4}{3}\cdot\frac{\pi}{v^{(1)}}\rho^3; \quad \Omega=4\pi\rho^2,$$

$$\Delta\Phi=\frac{4\pi}{3}(\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})\frac{\rho^3}{v^{(1)}}+4\pi\sigma\rho^2.$$

Химический потенциал паровой фазы справа от точки A, отвечающей равновесию жидкой и паровой фаз при данной температуре, больше химического потенциала жидкой фазы, и поэтому $\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)}<0$ (рис. 6-17). Однако если ρ мало, то второй член в выражении для $\Delta\Phi$ будет преобладать и поэтому $\Delta\Phi$ будет иметь положительный знак, т. е. образование жидкой капли очень малого размера будет приводить к возрастанию изобарного потенциала (рис. 6-18). Возрастание Φ будет продолжаться до тех пор, пока первый и второй члены в выражении для $\Delta\Phi$ не сравняются, т. е. пока ρ не достигнет такого значения $\rho_{кр}^{(1)}$, что

$$\frac{4\pi}{3}(\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})\frac{(\rho_{кр}^{(1)})^3}{v^{(1)}}+4\pi\sigma(\rho_{кр}^{(1)})^2=0.$$

При $\rho>\rho_{кр}^{(1)}$ изобарный потенциал убывает.

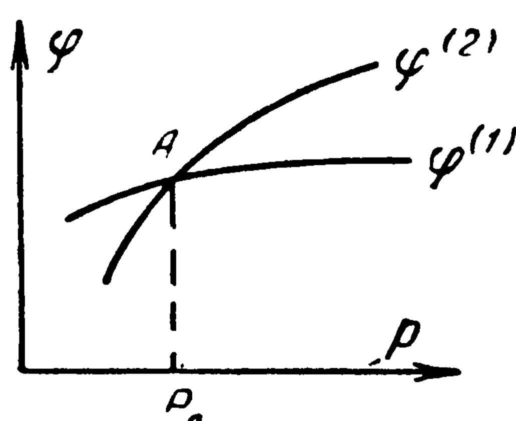


Рис. 6-17.

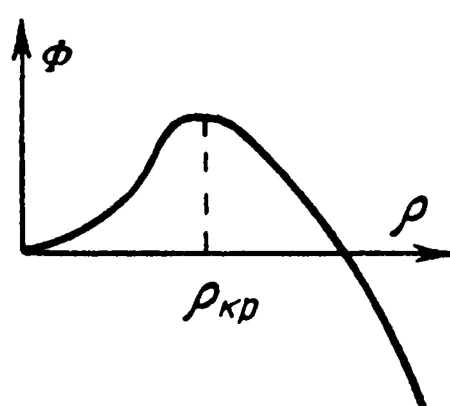


Рис. 6-18.

При образовании парового пузырька в жидкой фазе изобарный потенциал возрастает на величину

$$\Delta\Phi=\frac{4\pi}{3}(\varphi^{(2)}-\varphi^{(1)})\frac{\rho^3}{v^{(2)}}+4\pi\sigma\rho^2.$$

В этом случае первый член также отрицателен: это ясно из того, что образование паровой фазы в жидкой характеризуется состояниями слева от точки A на рис. 6-17, где $\varphi^{(2)}<\varphi^{(1)}$. Как и ранее, изобарный потенциал с ростом ρ сначала возрастает (при $\rho<\rho_{кр}^{(2)}$), достигает максимума при $\rho=\rho_{кр}^{(2)}$ и затем убывает.

$\rho_{кр}^{(1)}$ и $\rho_{кр}^{(2)}$ представляют собой радиусы капельки жидкости и парового пузырька, находящихся в равновесии соответственно с паровой и жидкой фазой. Жидкие капельки и паровые пузырьки размерами $\rho_{кр}^{(1)}$ и $\rho_{кр}^{(2)}$ называются, как уже отмечалось ранее, зародышами новой фазы.

Значения $\rho_{кр}^{(1)}$ и $\rho_{кр}^{(2)}$ определяются условием $d\Phi=0$, т. е. соответствуют точке максимума изобарного потенциала, рассматриваемого как функция радиуса зародыша новой фазы, и равняются:

$$\rho_{кр}^{(1)}=\frac{2\sigma v^{(1)}}{\varphi^{(2)}-\varphi^{(1)}}; \tag{6-24}$$

$$\rho_{кр}^{(2)}=\frac{2\sigma v^{(2)}}{\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)}}. \tag{6-25}$$

Так как температура обеих фаз одинакова, разность химических потенциалов может быть при не очень малых значениях $\rho_{кр}$ представлена в виде произведения разности давлений $p_\rho-p_s$ на разность удельных

объемов обеих фаз $v^{(2)}-v^{(1)}$. Действительно, из разложения φ в ряд по степеням $p_\rho - p_s$ имеем [учитывая, что $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$]:

$$\varphi^{(1)}(p_\rho^{(1)}, T) = \varphi^{(1)}(p_s, T) + v^{(1)}(p_\rho^{(1)} - p_s);$$
$$\varphi^{(2)}(p_\rho^{(2)}, T) = \varphi^{(2)}(p_s, T) + v^{(1)}(p_\rho^{(1)} - p_s).$$

Так как при $\varphi^{(1)}(p_s, T) = \varphi^{(2)}(p_s, T)$ и $p = p_s$ по условиям равновесия фаз, а $p_\rho^{(2)} = p_\rho^{(1)} + 2\sigma/\rho$, то

$$\varphi^{(1)}(p_\rho^{(1)}, T) - \varphi^{(2)}(p_\rho^{(2)}, T) = -(p_s^{(1)} - p_s)(v^{(2)} - v^{(1)}) - \frac{2\sigma v^{(2)}}{\rho} =$$
$$= -(p_\rho^{(2)} - p_s)(v^{(2)} - v^{(1)}) - \frac{2\sigma v^{(1)}}{\rho}.$$

Если ρ не очень мало, то членом $2\sigma v^{(2)}/\rho$ (и тем более $2\sigma v^{(1)}/\rho$) можно пренебречь.

Следовательно,

$$\rho_{кр}^{(1)} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{(v^{(2)} - v^{(1)})(p_\rho^{(2)} - p_s)}; \tag{6-26}$$

$$\rho_{кр}^{(2)} = -\frac{2\sigma v^{(2)}}{(v^{(2)} - v^{(1)})(p_\rho^{(1)} - p_s)}. \tag{6-27}$$

Воспользовавшись полученными выше результатами, можно с достаточной полнотой описать процесс конденсации пара и кипения жидкости.

Если в паровой фазе образовалась жидкая капелька радиуса $\rho'_{кр}$, то такая капелька будет находиться в равновесии с окружающим ее паром, причем давление пара p''_ρ будет связано с $\rho'_{кр}$ соотношением (6-20); однако это равновесие не будет устойчивым, вследствие чего с течением времени начнется рост капельки. Для капелек радиуса, большего, чем $\rho_{кр}^{(1)}$, давление пара оказывается, как это следует из формулы (6-20), слишком высоким. Давление пара может понизиться за счет конденсации части пара на этих капельках; в результате этого размеры капелек еще более возрастут. Другими словами, по отношению к каплям радиуса, большего, чем $\rho'_{кр}$, пар давления p''_ρ будет неустойчив, так что если поместить подобные капли в пар, последний начнет конденсироваться на них до полного перехода в жидкую фазу. Рост капель сверхкритического размера происходит как за счет присоединения к ним отдельных молекул, так и за счет слияния с ними капелек докритического размера.

Если начальный размер капельки меньше $\rho_{кр}$, то такая капелька не может существовать в течение длительного времени и будет быстро уменьшаться в своих размерах до полного исчезновения. Для капелек докритического размера давление пара оказывается слишком низким, чтобы они могли существовать. Таким образом, в системе «пар — капелька» всякий раз возникает нарастающий процесс, который приводит либо к постепенному увеличению образовавшихся капель (при $\rho > \rho_{кр}^{(1)}$) до тех пор, пока не образуется одна капля, вбирающая в себя всю жидкую фазу, либо же (при $\rho < \rho_{кр}^{(1)}$) к уменьшению размеров образовавшихся капель до их полного испарения.

Неустойчивость паровой фазы, наступающая при $\rho' > \rho'_{кр}$, связана с тем, что изобарный потенциал системы достигает, как мы видели при $\rho' = \rho'_{кр}$, максимума. Вполне устойчивыми при постоянных T и p являются, как известно, лишь те состояния, которые соответствуют мини-

муму изобарного потенциала. Поэтому рассмотренное состояние системы в виде жидкой капли радиуса $\rho'_{кр}$ и пара давления p''_ρ не будет являться устойчивым; как только радиус жидкой капли при данной температуре T и давлении пара p''_ρ достигнет значения $\rho'_{кр}$, должна начаться нарастающая конденсация пара.

Образование зародышевых капелек, как известно, весьма облегчается, если в паре имеются посторонние центры конденсации. В отсутствие их зародышевые капельки могут образовываться только за счет флуктуаций плотности паровой фазы, т. е. путем скопления некоторого — вообще значительного — числа молекул. Малая вероятность подобных флуктуаций обусловливает задержку конденсации до некоторого предела и как следствие этого образование пересыщенного пара с давлением, большим p_s. Экспериментальное изучение процесса конденсации показало, что степень пересыщения пара, т. е. отношение p''_ρ/p_s достигает при нормальных условиях значения от 5 до 8.

Равным образом в жидкой фазе паровой пузырек радиуса, меньшего, чем $\rho''_{кр}$, будет неустойчив, тогда как по отношению к паровому пузырьку радиуса, большего, чем $\rho''_{кр}$, неустойчивой будет являться уже сама жидкость.

Система из паровой фазы и жидкой капельки размера $\rho^{(1)}_{кр}$ или из жидкой фазы и парового пузырька радиуса $\rho^{(2)}_{кр}$ является неустойчивой; эта неустойчивость проявляется сразу же, как только в системе возникает жидкая капелька (соответственно паровой пузырек) размера больше критического.

Из выражения для $\rho_{кр}$ следует, что чем больше давление основной фазы по сравнению с равновесным давлением над плоской поверхностью раздела (т. е. чем больше пересыщен пар или чем сильнее перегрета жидкость), тем меньше критический размер зародыша и тем быстрее может произойти переход начальной фазы во вторую. С удалением метастабильного состояния от состояния равновесия фаз, т. е. с увеличением степени пересыщения пара или степени перегрева жидкости критический радиус зародыша новой фазы уменьшается, а вероятность появления зародыша размером больше критического возрастает.

Поэтому, когда давление пара настолько увеличится (а в противоположном конденсации случае, т. е. при испарении, давление жидкой фазы настолько уменьшится), что критический размер станет порядка размера молекулы, вероятность образования зародыша станет практически равной единице (при этом зародыши образуются спонтанно при случайном сближении или, наоборот, удалении нескольких молекул при их беспорядочном тепловом движении). Этим устанавливаются границы возможных значений пересыщения пара и перегрева жидкости.

Критический радиус прямо пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения (при $\sigma=0$, $\rho_{кр}=0$). Указанная зависимость объясняет нам, почему мелкие частицы твердого тела (пылинки) при условии, что поверхностное натяжение на границе этих частиц жидкости меньше, чем на границе жидкости и ее пара, могут служить центрами конденсации.

Уместно отметить здесь, что, кроме рассмотренного ранее случая капельной конденсации, может иметь место еще так называемая капиллярная конденсация, происходящая в узких капиллярах, щелях и порах твердого тела при условии, что жидкая фаза смачивает поверхность этого тела. Так как давление насыщенных паров над вогнутым мениском жидкости, образующимся в капиллярах, меньше, чем над плоской поверхностью, то в капиллярах конденсация пара будет начинаться при давлениях, меньших давления насыщения (по отношению к плоской поверхности).

6-6. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Существование критической точки обусловлено действием межмолекулярных сил. Вследствие этого параметры критической точки представляют собой важнейшие характеристики вещества, которые в обобщенной количественной форме выражают эффект действия межмолекулярных сил.

Пониманием принципиального значения критического состояния вещества мы обязаны Д. И. Менделееву, который первый ввел понятие критической точки.

В критической точке в отличие от других точек пограничной кривой свойства обеих фаз — жидкой и газообразной — идентичны, т. е. критическое состояние является одним и тем же предельным физическим состоянием вещества, достигаемым как при переходе из области однородных состояний, так и при переходе по границе между однородными и двухфазными состояниями вещества.

Критическая точка определяется условиями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_T=0;\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_к^2}\right)_T=0. \tag{6-28}$$

Эти соотношения были получены в § 4-3 из рассмотрения устойчивости однородного состояния вещества. Следовательно, условия (6-28) характеризуют критическую точку как предельное состояние однородного вещества.

Чтобы охарактеризовать критическую точку как предельное состояние распавшегося на две фазы вещества, предположим, что термодинамические величины (по крайней мере некоторые из них) не имеют в критической точке математических особенностей, которые делали бы невозможным представление их в виде ряда по степеням разности значений двух параметров в исследуемом состоянии и в критической точке. Свойства подобных рядов, отнесенных к точкам границы однородного и двухфазного состояний вещества, т. е. к кривой фазового равновесия, будут характеризовать критическую точку как предельное состояние вещества, находящегося в форме двух равновесно сосуществующих фаз.

Будем рассматривать сначала все термодинамические величины как функции v и T. Тогда давление в какой-либо точке кривой фазового равновесия может быть представлено в виде ряда

$$p=p_к+\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v(T-T_к)+\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(T-T_к)(v-v_к)+$$
$$+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_v(T-T_к)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T(v-v_к)^3.$$

Члены, содержащие $v-v_к$ в первой и второй степенях, в этом ряду отсутствуют, так как согласно условиям (6-28) в критической точке производные $(\partial p/\partial v_к)_T$ и $(\partial^2 p/\partial v_к^2)_T$ равняются нулю.

Для точек *1* и *2* кривой фазового равновесия, отвечающих одной и той же температуре T, имеем (учитывая, что $v_1=v'$, $v_2=v''$):

$$p_{s,1}=p_к+\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v(T-T_к)+\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(T-T_к)(v'-v_к)+$$
$$+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T(v'-v_к)^3+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_v(T-T_к)^2;$$

$$p_{s,2}=p_к+\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v(T-T_к)+\frac{\partial p}{\partial T_к \partial v_к}(T-T_к)(v''-v_к)+$$
$$+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T(v''-{}_к)^3+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_v(T-T_к)^2.$$

Здесь v'' — удельный объем насыщенного пара при температуре T, а v' — удельный объем жидкой фазы, находящейся в равновесии с насыщенным паром при той же температуре; члены рядов написаны в порядке их величины.

Правая часть выражения для p может содержать еще некоторую функцию температуры, которая для дальнейших рассуждений несущественна и поэтому опущена.

Третий и четвертый члены первого ряда имеют (поскольку $v'<v_к<v''$) знаки, противоположные знакам аналогичных членов второго ряда; значения остальных членов обоих рядов одинаковы. Так как каждый из рядов должен приводить к одному и тому же значению давления, т. е. $p_{s,1}=p_{s,2}$ (поскольку давления обеих равновесно сосуществующих фаз при одной и той же температуре одинаковы), то для этого необходимо, чтобы сумма второго и третьего члена (а при учете следующих членов ряда также и членов, содержащих нечетные степени разностей удельных объемов) была равна нулю, т. е.

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(T-T_к)(v'-v_к)+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v'-v_к)^3=0;\\ &\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(T-T_к)(v''-v_к)+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v''-v_к)^3=0. \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}29)$$

Решив первое из этих уравнений относительно $v'-v_к$, а второе относительно $v''-v_к$, получим:

$$\left.\begin{aligned} v'-v_к&=-\sqrt{6\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}\Big/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T}\sqrt{T_к-T};\\ v''-v_к&=\sqrt{6\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}\Big/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T}\sqrt{T_к-T}; \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}30)$$

Из этого следует, что вблизи критической точки разность объемов в точках пограничной кривой и в критической точке пропорциональна $\sqrt{T_к-T}$.

Давление p_s насыщенного пара с учетом (6-29) выразится следующим образом:

$$p_s=p_к+\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v (T-T_к)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_v (T-T_к)^2+\ldots \qquad (6\text{-}31)$$

Из тождества

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v+\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T_к}\right)_p=0,$$

учитывая, что производная $(\partial p/\partial v_к)_T$ равна нулю, а производная $(\partial p/\partial T_к)_v$ имеет конечное, отличающееся от нуля значение, находим, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T_к}\right)_p\to\infty. \qquad (6\text{-}32)$$

С другой стороны, из уравнений (6-30) вытекает, что производные dv'/dT и dv''/dT равняются:

$$\frac{dv'}{dT}=\frac{1}{2}\sqrt{6\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}\Big/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T}\frac{1}{\sqrt{T_к-T}};$$

$$\frac{dv''}{dT}=-\frac{1}{2}\sqrt{6\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}\Big/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T}\frac{1}{\sqrt{T_к-T}}.$$

Из этого следует, что в критической точке

$$\frac{dv'}{dT} = -\frac{dv''}{dT} \to \infty. \qquad (6\text{-}33)$$

Воспользовавшись далее уравнением (3-29) для разности теплоемкостей c_p и c_v:

$$c_p - c_v = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T},$$

находим значение разности теплоемкостей $c_p—c_v$ в критической точке. Так как производная $(\partial p/\partial v_к)_T$ равняется нулю, а производная $(\partial p/\partial T_к)_v$ имеет конечное, не равное нулю значение, то

$$(c_p - c_v)_к \to \infty. \qquad (6\text{-}34)$$

Значение $(\partial p/\partial v)_T$ в точках пограничной кривой может быть представлено в виде ряда по степеням $v—v_к$ и $T—T_к$. Учитывая (6-28) и (6-30), будем иметь:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 p}{\partial v_к \partial T_к}(T - T_к) = T_к - T.$$

Сопоставим теперь полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными. Опыт вполне подтверждает обращение в критической точке в нуль производных $(\partial p/\partial v)_T$, $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$, а также конечное положительное значение производной $(\partial p/\partial T_к)_v$.

С несколько меньшей уверенностью можно утверждать на основании опыта, что производная $(\partial^3 p/\partial v_к)_T$ имеет конечное отрицательное значение, однако и это, по-видимому, так.

Опыт показывает далее, что изобарная теплоемкость в критической точке имеет для всех веществ бесконечно большое значение (рис. 6-19 и 6-4):

$$c_{p,к} \to \infty \qquad (6\text{-}35)$$

и, следовательно, $(\partial s/\partial T_к)_p \to \infty$.

Что касается значения изохорной теплоемкости c_v в критической точке, то полной ясности в этом вопросе нет. По данным одних опытов теплоемкость c_v в критической точке имеет максимальное, но конечное значение (рис. 6-20 *, 6-21), по данным других — обращается в бесконечность.

Бесконечно большие значения теплоемкости c_v в критической точке были обнаружены в опытах последнего времени с азотом, аргоном, кислородом. Эти опыты показали, что изохорная теплоемкость в области критической точки изменяется в зависимости от T и v по логарифмическому закону, т. е.

$$c_v = c_{v,0} - \alpha \ln[|T - T_к| + \beta(v - v_к)^2 + \ldots], \qquad (6\text{-}36)$$

где $c_{v,0}$, α и β — есть числовые коэффициенты. В частности, для кислорода $c_{v,0}$ равняется $16R$ при $T<T_к$ и $4R$ при $T>T_к$; коэффициент α для кислорода равен 2. Для аргона $c_{v,0}$ равняется соответственно $13R$ и $3R$, а $\alpha = 1{,}8R$.

---

* На рис. 6-20 показана зависимость мольных теплоемкостей c_{v_μ} для CO_2 (по данным различных авторов) от плотности ρ_A, взятой в так называемых «единицах Амага»:

$$\rho_A = \rho/\rho_0, \text{ где } \rho_0 = 1{,}977 \text{ кг/м}^3.$$

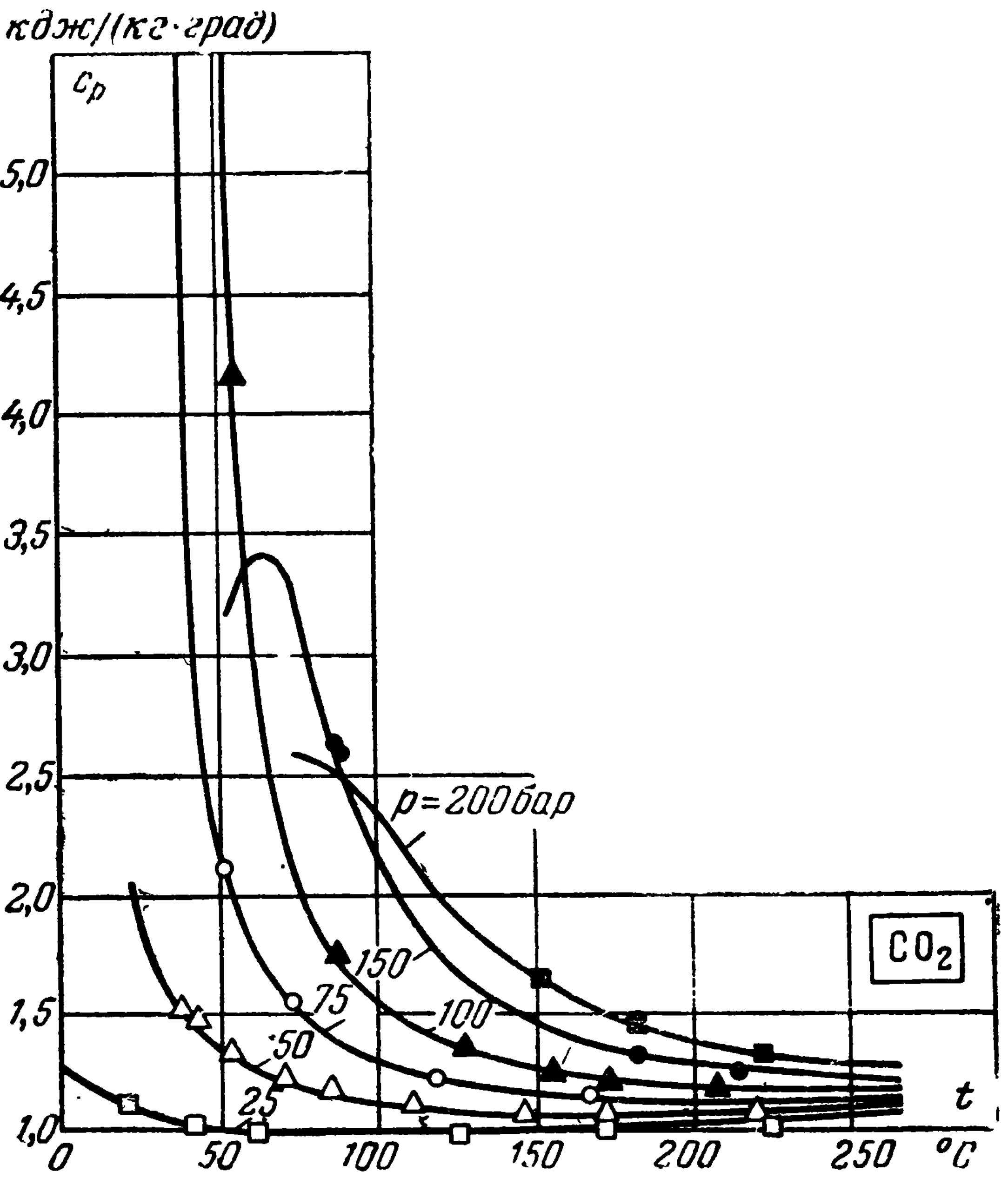


Рис. 6-19.

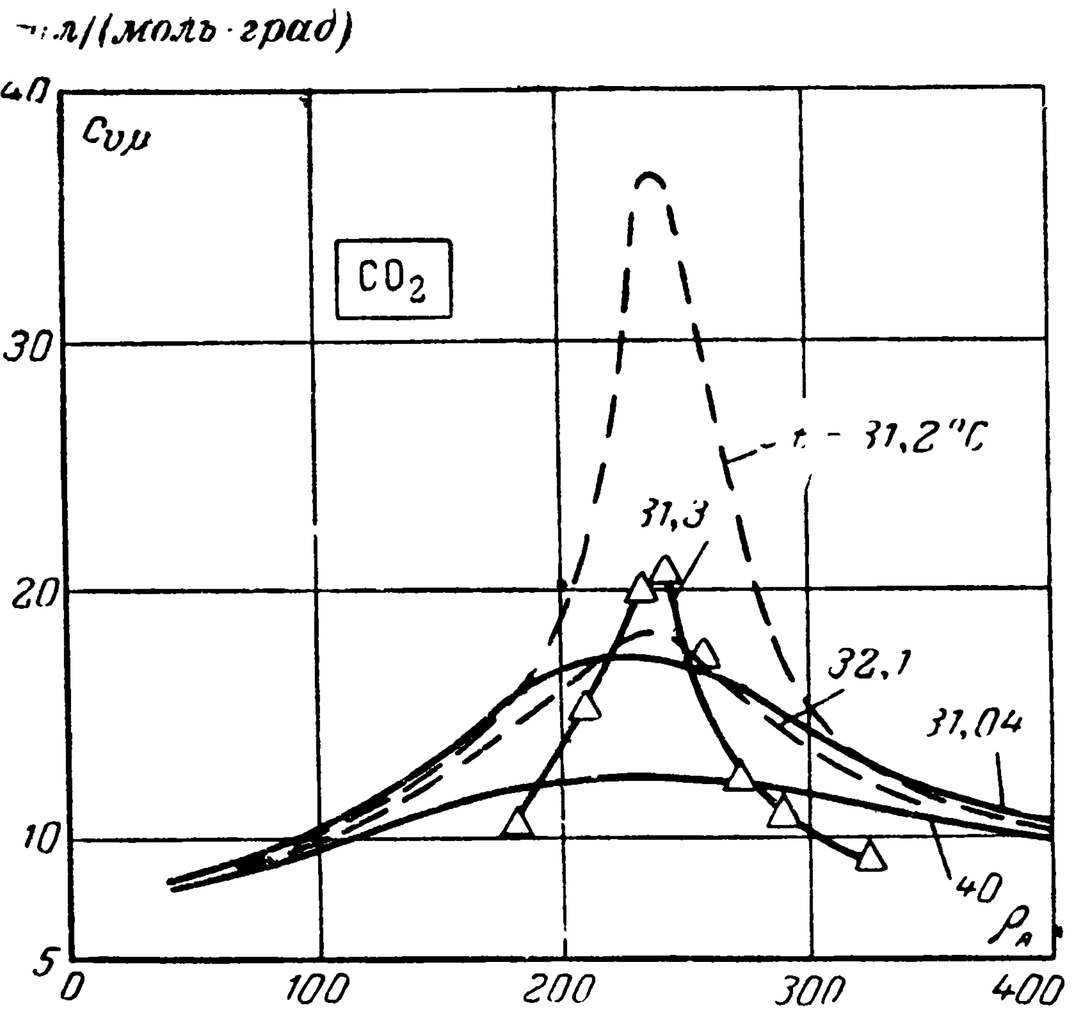


Рис. 6-20.

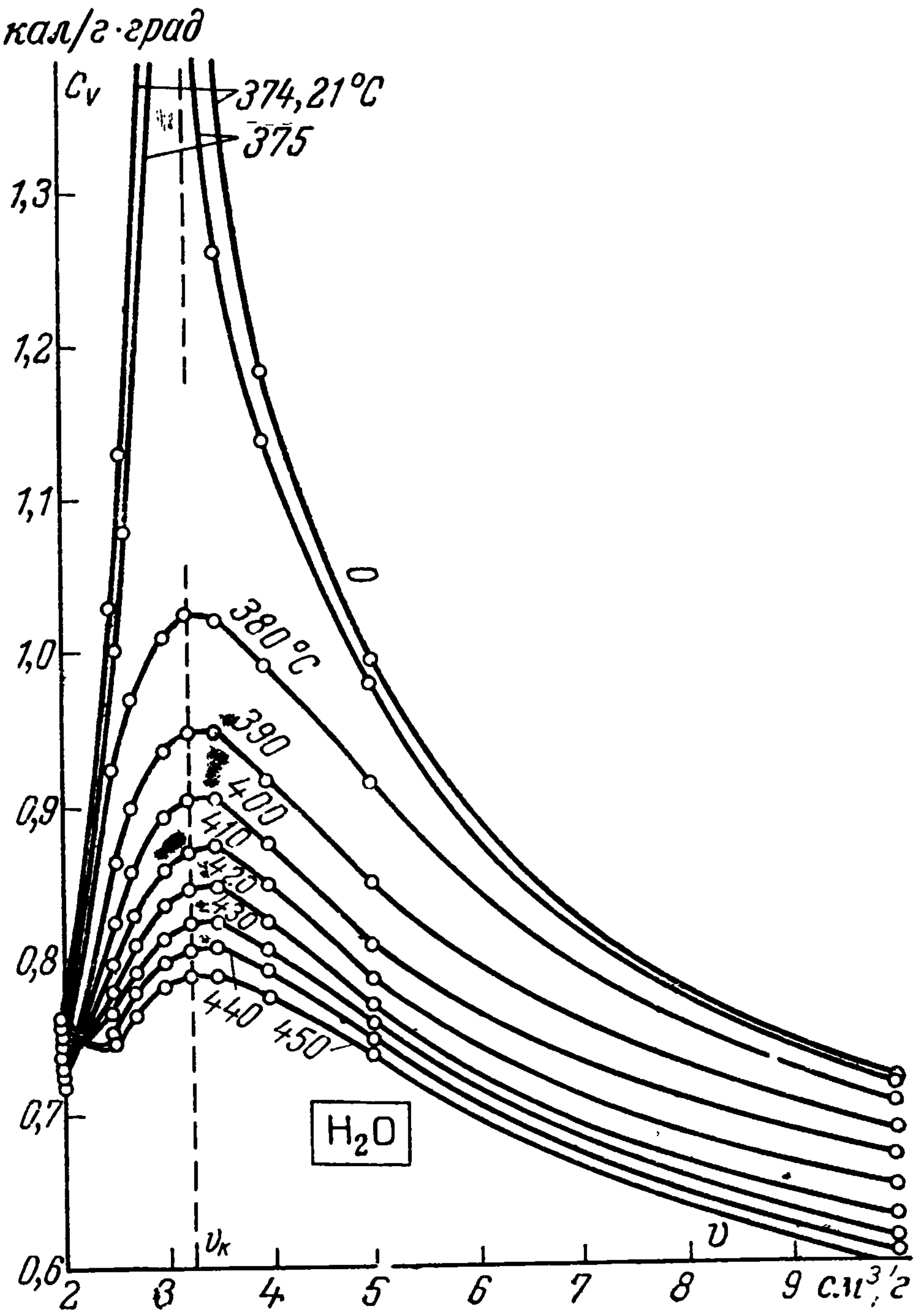


Рис. 6-21.

Логарифмическое возрастание теплоемкости при постоянной плотности, равной $\rho_к$, наблюдается при подходе к критической точке как со стороны однородной, так и со стороны двухфазной области, причем значения теплоемкости c_v при $T \geqslant T_к$ и $T \leqslant T_к$ отличаются на конечную величину, т. е. при переходе через критическую точку имеет место конечный скачок теплоемкости c_v (при бесконечно больших значениях c_v по обе стороны от критической точки). Сказанное хорошо видно из рис. 6-22, где по оси ординат отложены значения $c_v - \frac{5}{2}R$ для азота в *дж/моль·град* на критической изохоре, а по оси абсцисс значения логарифма абсолютной величины относительного температурного отклонения от критической температуры $\frac{T-T_к}{T_к}$; верхняя кривая относится к области однородных состояний $T > T_к$, нижняя — к двухфазной об-

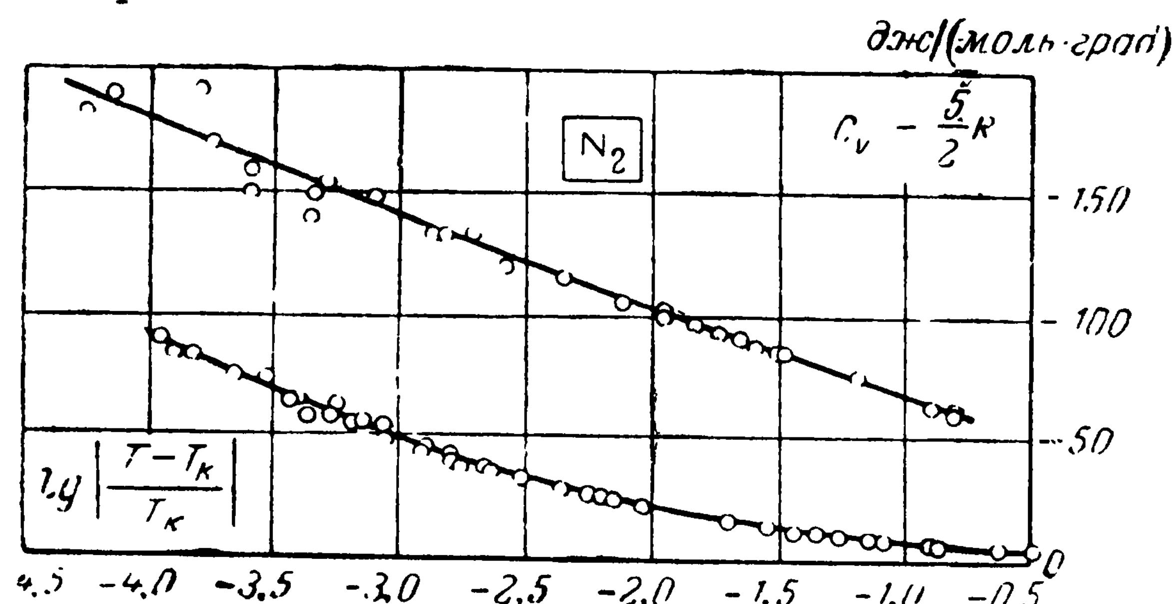


Рис. 6-22.

ласти. По мере приближения к критической температуре обе кривые переходят в параллельные прямые.

Покажем теперь, что в критической точке частная производная $(dp/dT)_v$ равняется полной производной $dp_s/dT_к$, взятой по кривой упругости насыщенного пара.

Для доказательства воспользуемся формулой Клапейрона — Клаузиуса, которую перепишем в виде

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}.$$

Прибавив и вычтя в числителе $s_к$ и учитывая, что на основании (6-30) $v'' - v' = \frac{1}{2}(v'' - v_к) - \frac{1}{2}(v_к - v')$, преобразуем эту формулу следующим образом:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{1}{2}\left(\frac{s'' - s_к}{v'' - v_к} + \frac{s_к - s'}{v_к - v'}\right).$$

При $T \to T_к$ оба члена правой части стремятся к $ds/dv_к$, т. е.

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{ds}{dv_к}.$$

Но

$$\frac{ds}{dv_к} = \left(\frac{\partial s}{\partial v_к}\right)_T + \left(\frac{\partial s}{\partial T_к}\right)_v \frac{dT}{dv_к}.$$

Согласно (4-52) $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v$, а производная $dT/dv_к$ согласно (6-33) равняется нулю. Поэтому, если c_v в критической точке имеет конечное значение, т. е. $(\partial s/\partial T_к)_v \neq \infty$, второй член в правой части равняется нулю. Случай $c_{v,к} = \infty$ должен быть исследован особо. Предпо-

ложим, что c_v определяется уравнением (6-36). Тогда производная $(\partial s/\partial T)_v$ возрастает по мере приближения к критической точке по пограничной кривой пропорционально $\ln(T_к - T)$; производная же dT/dv убывает при этом согласно (6-30) пропорционально $T_к - T$. Произведение $(T_к - T)\ln(T_к - T)$ при $T \to T_к$ стремится, как легко убедиться, к нулю. Следовательно, и в случае $c_{v,к} \to \infty$ второй член в правой части выражения для $ds/dv_к$ равняется нулю, откуда и следует, что

$$\frac{dp_s}{dT_к} = \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v, \tag{6-37}$$

т. е. производная от давления насыщенного пара по температуре в критической точке равняется частной

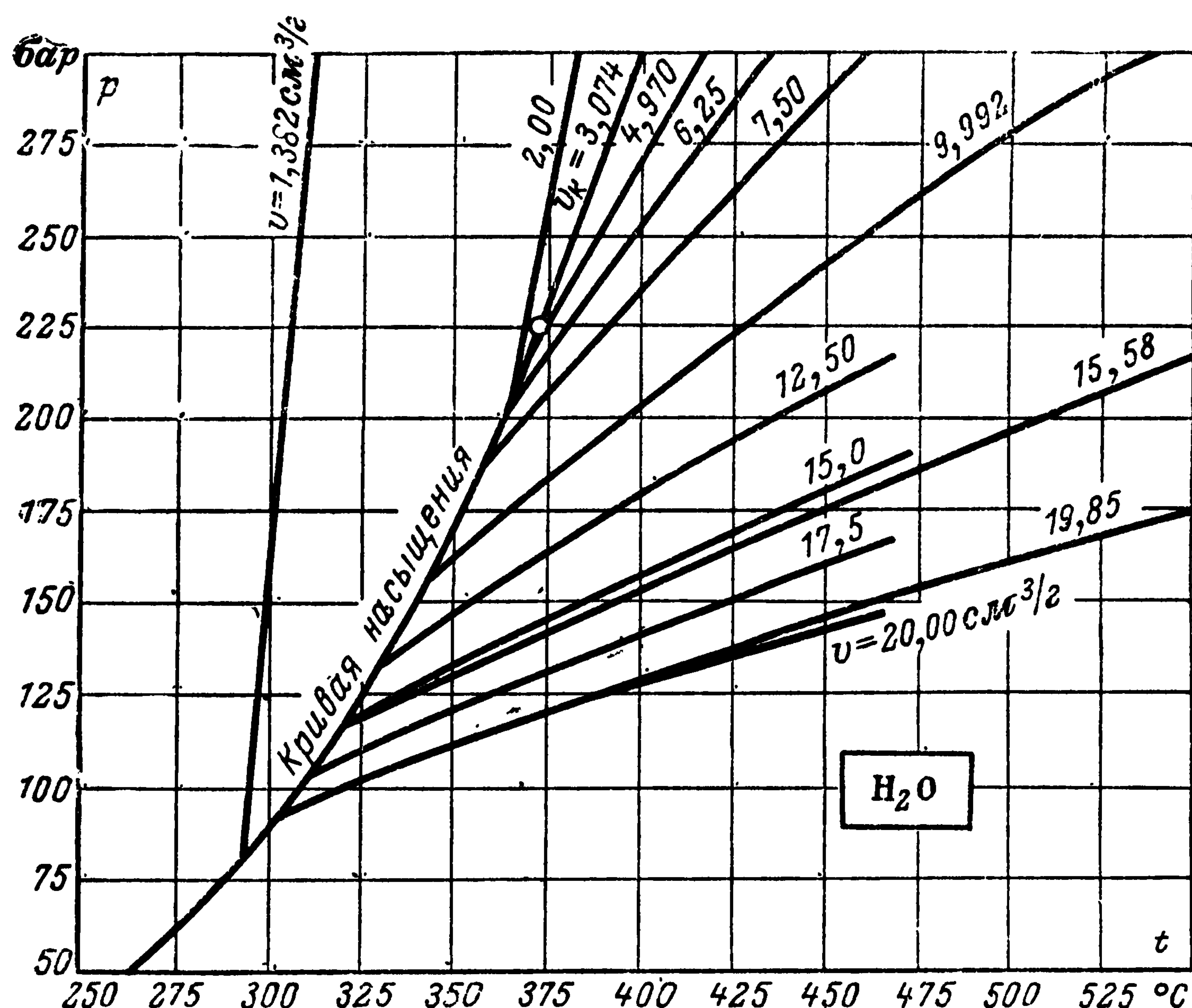


Рис. 6-23.

производной от давления по температуре при постоянном объеме в критической точке.

Производная $dp_s/dT_к$ для всех веществ положительна; поэтому и частная производная $(\partial p/\partial T_к)_v$ должна иметь в критической точке положительное значение. Равенство производных $(\partial p/\partial T_к)_v$ и $dp_s/dT_к$ означает, что кривая упругости насыщенного пара $p = p_s(T)$ и критическая изохора $v_к(p, T)$ имеют в критической точке общую касательную (рис. 6-23).

Если изохорная теплоемкость c_v обращается в критической точке в бесконечность, то производная $(\partial p/\partial v)_s$, а следовательно, и скорость звука $c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}$ будут равны в критической точке нулю (если, конечно, распространение звука в области критической точки представляет собой изоэнтропический процесс, как это имеет место во всех других состояниях).

Чтобы показать это, воспользуемся известным термодинамическим соотношением (3-30)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Подставив сюда значение c_p, равное согласно (3-29) $c_v - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2.$$

В критической точке $(\partial p/\partial v)_T = 0$; если, кроме того, $c_{v,к} \to \infty$, то поскольку $(\partial p/\partial T)_v$ имеет конечное значение,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_s \to 0. \tag{6-38}$$

Выше было показано, что на пограничной кривой вблизи критической точки производная $(\partial p/\partial v)_T$ пропорциональна $T_к - T$. Изобарная теплоемкость c_v в этой области, если предположить, что уравнение (6-36) справедливо, пропорциональна $\ln(T_к - T)$. Так как $\ln(T_к - T)$ имеет меньший порядок малости по сравнению с $T_к - T$, то в приведенном выше выражении для $(\partial p/\partial v)_s$ первый член можно отбросить, т. е. считать, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2.$$

Разложив $(\partial p/\partial T)_v$ в ряд по степеням $v - v_к$ и $T_к - T$, найдем, что на пограничной кривой вблизи критической точки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{\beta T \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v^2 [1 + A(v - v_к)]}{\ln(T_к - T)},$$

где β есть числовой коэффициент, легко определяемый с помощью уравнений (6-30) и (6-37), а A равняется:

$$2\frac{\partial p}{\partial T_к \partial v_к} \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v.$$

Воспользовавшись полученным выражением для производной $(\partial p/\partial v)_s)$, можно определить скорость звука на пограничной кривой вблизи критической точки:

$$\frac{c^{(ж)}}{v'} = B\sqrt{\frac{T}{\ln(T_к - T)}}\left[1 - \frac{A}{2}(v' - v_к)\right];$$

$$\frac{c^{(г)}}{v''} = B\sqrt{\frac{T}{\ln(T_к - T)}}\left[1 - \frac{A}{2}(v'' - v_к)\right].$$

Сложив эти уравнения, получим:

$$\frac{c^{(ж)}}{v'} + \frac{c^{(г)}}{v''} = B\sqrt{\frac{T}{\ln(T_к - T)}}. \tag{6-39}$$

Имеющиеся экспериментальные данные о скорости звука на пограничной кривой указывают на быстрое уменьшение скорости звука при приближении к критической точке (рис. 6-24), однако, из-за отсутствия измерений при звуковых волнах очень малых частот, не дают возможности сделать определенное заключение о действительном значении скорости звука в критической точке.

При бесконечно большом значении $c_{v,к}$ должна обратиться в бесконечность сумма производных $d^2\varphi/dT_к^2$ и $d^2p/dT_к^2$. Это ясно из термодинамического соотношения

$$d\varphi = -s\,dT + v\,dp,$$

которое, будучи продифференцировано по T при $v=v_к$ в области двухфазных состояний вещества, где φ и p являются функциями только температуры, дает:

$$c_v = T\frac{d^2\varphi}{dT^2} + v_к T\frac{d^2p}{dT^2}.$$

При $c_{v,к}=\infty$ $d^2\varphi/dT_к^2$, или $d^2p/dT_к^2$, или обе эти производные будут иметь бесконечно большое значение.

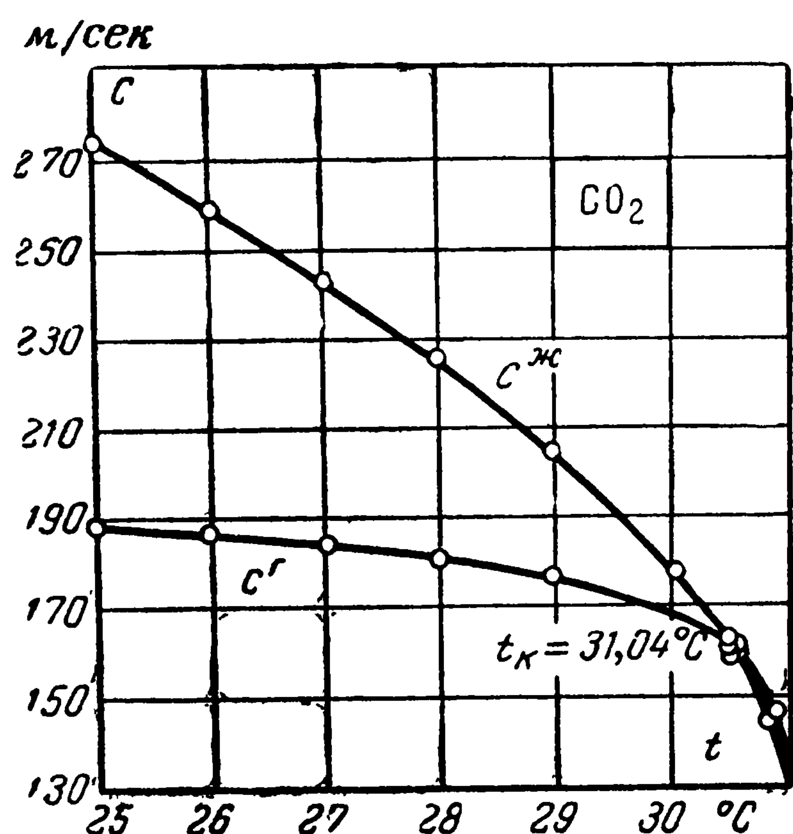


Рис. 6-24.

В табл. 6-5 приводятся значения различных производных в критической точке.

При переходе через критическую точку из области двухфазного состояния вещества в область однофазных состояний или обратно некоторые частные производные термодинамических функций, в частности производная $(\partial s/\partial T)_v$, как это видно из рис. 6-25, претерпевают разрыв или скачок.

Сами термодинамические функции в силу идентичности жидкой и газообразной фаз в критической точке претерпевать в критической точке разрыва не будут.

Из непрерывности термодинамических функций при переходе через критическую точку вытекают следующие важные выводы.

В двухфазной области свободная энергия F и энтропия S согласно общим формулам (4-48) и (4-49) равны соответственно $F(T, V)+\sigma\Omega$ и $S(T, V) - \Omega\frac{d\sigma}{dT}$, а в однофазной области $F(T, V)$ и $S(T, V)$. Так как в критической точке значения F и S при подходе из двухфазной и однофазной областей должны совпадать, то

$$\sigma_к = 0; \quad \frac{d\sigma}{dT_к} = 0, \qquad (6\text{-}40)$$

т. е. при $T=T_к$ коэффициент поверхностного натяжения σ и его производная по температуре $d\sigma/dT$ обращаются в нуль. Из этого следует, что зависимость σ от T в области критической точки может быть приближенно описана формулой

$$\sigma = (T_к - T)^n,$$

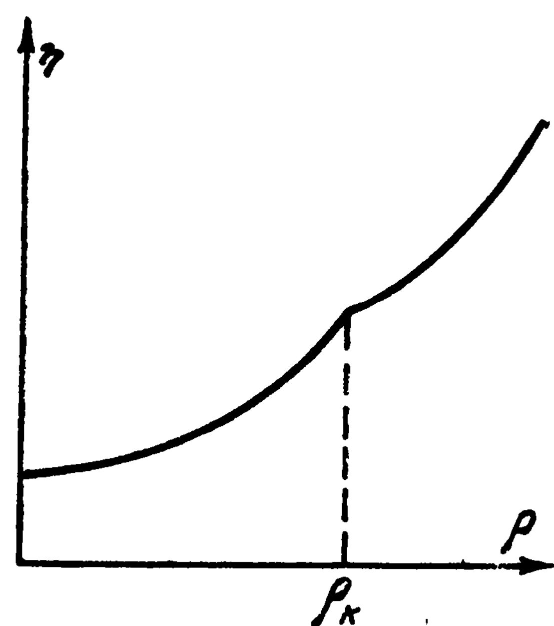


Рис. 6-25.

где $n>1$ (по Бачинскому $n=2$).

Что касается других свойств вещества в критической точке, в частности вязкости и теплопроводности, то имеющиеся экспериментальные данные довольно противоречивы. Можно, однако, с известным основанием считать, что обычная вязкость (т. е. первый коэффициент вязкости) не претерпевает существенного изменения при переходе через критическую точку (рис. 6-25). Теплопроводность по одним данным не имеет аномалий в критической точке; по другим данным теплопровод-

ность принимает в критической точке аномально большие значения (рис. 6-26).

Параметры критической точки, т. е. значения критического давления $p_{кр}$, критической температуры $T_к$ и критического объема $v_к$ находятся из опыта. Критическая температура $T_{кр}$ определяется по температуре исчезновения мениска между жидкой и паровой фазой, а критическое давление — по величине давления фаз в этот момент. Точное определение критического объема представляет собой достаточно сложную задачу. Для определения $v_к$ можно использовать, например, отмеченный выше факт наличия в критической точке общей касательной у кривой, выражающей зависимость давления насыщенного пара от температуры, и критической изохоры. Кроме того, $v_к$ может быть определен из вида кривой фазового равновесия на плоскости v—T.

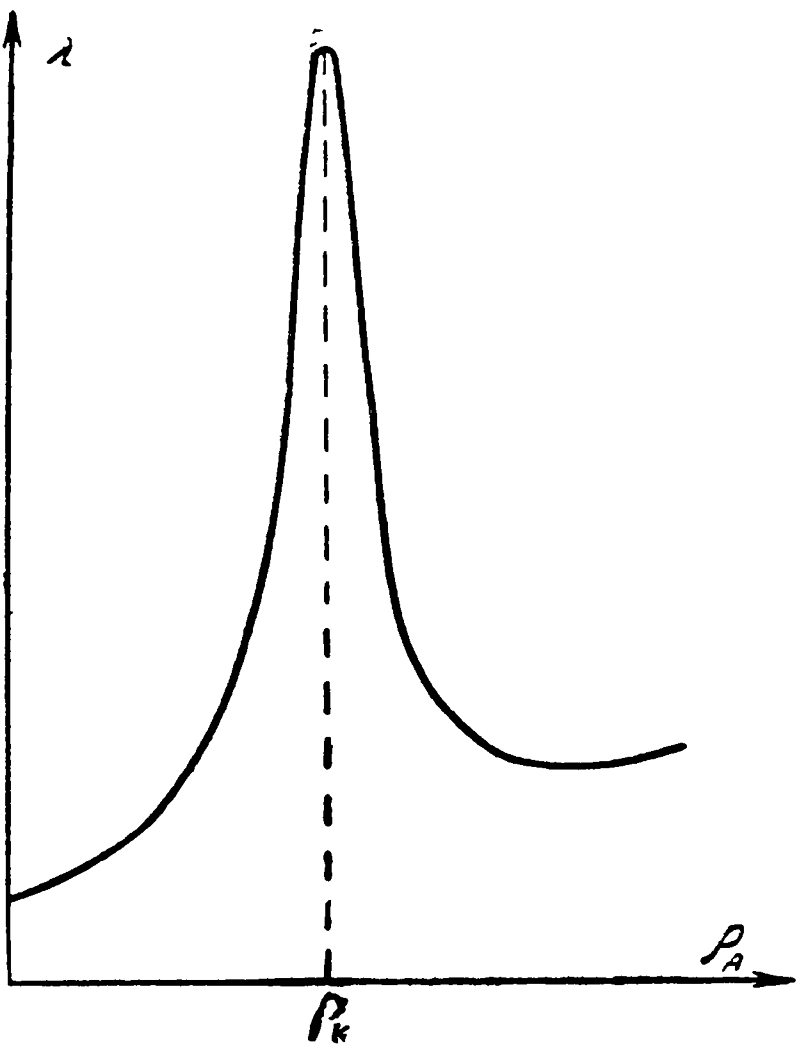


Рис. 6-26.

Таблица 6-5

Значения некоторых производных в критической точке

Производная	Численное значение производной	Производная	Численное значение производной
$\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_T$	0	$\left(\frac{\partial T}{\partial s_к}\right)_p$	0
$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_к^2}\right)_T$	0	$\left(\frac{\partial T}{\partial s_к}\right)_v$	0 (?)
$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T$	<0	$\left(\frac{\partial T}{\partial v_к}\right)_s$	0
$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_к \partial T_к}\right)$	<0	$\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_s$	0 (?)
$\frac{dp_s}{dT_к}=\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v=\left(\frac{\partial v}{\partial s_к}\right)_T$	>0		
$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_v$	∞ (?); обращается в нуль вблизи критической точки	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_к^2}\right)_s$	0
$\left(\frac{\partial T}{\partial v_к}\right)_p=\left(\frac{\partial p}{\partial s_к}\right)_T$	0	$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)$	<0

6-7. НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

Насыщенным паром, как уже известно из предыдущего, называется пар, равновесно сосуществующий с жидкой фазой при плоской поверхности раздела между обеими фазами.

ФОРМА ПОГРАНИЧНОЙ КРИВОЙ

На диаграмме p—v или T—s область однородных состояний вещества отделена от двухфазных состояний некоторой пограничной кривой, являющейся линией фазового равновесия жидкой и газообразной фаз (рис. 6-27).

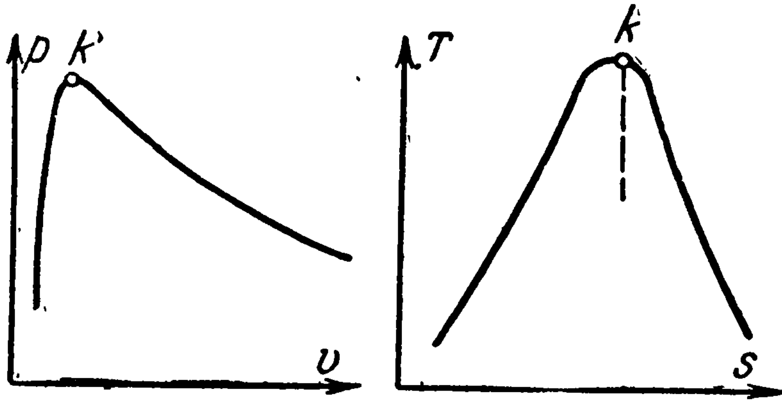


Рис. 6-27.

Под пограничной кривой вещество находится в виде равновесно сосуществующих жидкой и газообразной фаз. За пограничной кривой вещество находится в однородном состоянии, которое при температурах, меньших критической, называется жидким в случае больших плотностей, т. е. слева от пограничной кривой, и газообразным (а также перегретым паром) при малых плотностях, т. е. справа от пограничной кривой.

В точках пограничной кривой вещество находится либо в виде жидкой фазы, способной равновесно сосуществовать с насыщенным паром (на левой ветви пограничной кривой), либо в виде насыщенного пара (на правой ветви пограничной кривой).

Пограничная кривая в координатах T, v вблизи критической точки имеет весьма простую форму. Как было показано в § 6-6,

$$v''-v_{\text{к}}=\sqrt{\frac{6\,(\partial^2 p/\partial T_{\text{к}}\,\partial v_{\text{к}})}{(\partial^3 p/\partial v_{\text{к}}^3)_T}\,(T_{\text{к}}-T)};$$

$$v_{\text{к}}-v'=\sqrt{\frac{6\,(\partial^2 p/\partial T_{\text{к}}\,\partial v_{\text{к}})}{(\partial^3 p/\partial v_{\text{к}}^3)_T}\,(T_{\text{к}}-T)}.$$

Сложив эти уравнения, получим:

$$v''-v'=2\sqrt{\frac{6\,(\partial^2 p/\partial T_{\text{к}}\,\partial v_{\text{к}})}{(\partial^3 p/\partial v_{\text{к}}^3)_T}(T_{\text{к}}-T)},$$

а вычтя второе из первого:

$$v''-v_{\text{к}}=v_{\text{к}}-v'. \tag{6-41}$$

Из полученных результатов видно, что в окрестностях критической точки пограничная кривая является параболой; поэтому на плоскости T—v пограничная кривая будет симметрична относительно вертикальной прямой, проведенной через критическую точку.

В координатах T—s пограничная кривая не симметрична относительно вертикальной прямой, проходящей через критическую точку, т. е.

$$s''-s_{\text{к}}\neq s_{\text{к}}-s'. \tag{6-42}$$

Чтобы убедиться в этом, допустим сначала, что пограничная кривая на плоскости T—s симметрична, т. е. $s''-s_{\text{к}}$ равняется $s_{\text{к}}-s'$, причем $s''-s_{\text{к}}=s_{\text{к}}-s'$ есть, так же как $v''-v_{\text{к}}=v_{\text{к}}-v'$, функции температуры, которые мы обозначим через $\nu(T)$ и $\varkappa(T)$; эти функции нигде, за исключением критической точки, не обращаются в нуль.

Воспользовавшись соотношениями для двухфазной области

$$v=(1-x)\,v'+xv'';$$
$$s=(1-x)s'+xs''$$

и подставив в них на основании вышесказанного значения $s''=s_{\text{к}}+\nu$, $s'=s_{\text{к}}-\nu$, $v''=v_{\text{к}}+\varkappa$, получим:

$$v-v_{\text{к}}=-\varkappa(1-2x);$$
$$s-s_{\text{к}}=-\nu(1-2x)$$

или после исключения

$$\frac{v - v_к}{s - s_к} = \frac{\varkappa}{\nu}.$$

Из этого уравнения следует, что при $v = v_к$ и $s = s_к$, т. е. в двухфазной области критическая изоэнтропа должна совпадать с критической изохорой, если только $s'' - s_к = s_к - s'$, т. е. пограничная кривая на плоскости $T-s$ симметрична. Заметим, что, как это видно из выражений для $v - v_к$, при $v = v_к$ $x = ^1/_2$, т. е. критическая изохора совпадает с линией постоянной степени сухости, равной $^1/_2$.

Но если критическая изоэнтропа совпадает с критической изохорой, то производная $(\partial s/\partial T)_v$, взятая вдоль критической изохоры, вблизи критической точки и в самой критической точке должна обращаться в нуль, т. е. изохорная теплоемкость c_v будет равна нулю, что физически невозможно. (Напомним, что согласно неравенству (4-31) теплоемкость c_v во всех устойчивых состояниях равновесия больше нуля.) Поэтому сделанное вначале предположение о том, что вблизи критической точки разность $s'' - s_к$ равна $s_к - s'$, или, что то же самое, кривая фазового равновесия на плоскости $T-s$ симметрична относительно вертикальной оси, неправильно, т. е. $s'' - s_к \neq s_к - s'$.

На рис. 6-27 несимметричность пограничной кривой на плоскости $T-s$ показана в несколько утрированной форме.

Из несимметричности кривой $s(T)$ относительно оси, параллельной оси $0-T$, вытекает, что несимметричными будут и кривые $i(T)$ и $u(T)$. При этом, как это видно, например, из формулы Клапейрона — Клаузиуса, разность энтропии, энальпии и внутренней энергии обеих равновесно сосуществующих фаз в области критической точки пропорциональна разности объемов этих фаз, а следовательно, и разности температур $T_к - T$.

ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ, ПЛОТНОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Теплота парообразования представляет собой, как уже указывалось в § 4-7, существенно положительную функцию температуры (рис. 6-28).

В критической точке, где все различия между жидкостью и газом исчезают, теплота испарения r обращается в нуль. С уменьшением температуры величина r возрастает.

Равенство теплоты парообразования в критической точке нулю непосредственно вытекает из формулы Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}.$$

Действительно, поскольку $dp/dT_к$ имеет конечное положительное значение, а $v'' - v'$ стремится по мере приближения к критической точке к нулю, то и $r \longrightarrow 0$.

Из этого следует также, что поскольку разность $v'' - v'$ в области критической точки прямо пропорциональна $\sqrt{T_к - T}$, то и r изменяется с температурой пропорционально $\sqrt{T_к - T}$.

Зависимость r от T при температурах, не очень низких по сравнению с $T_к$, достаточно точно передается следующей формулой (которая легко получается из уравнения Клапейрона — Клаузиса с помощью разложения p_s в ряд по степеням $T_к - T$):

$$r = T[X_1 + X_2(T_к - T)]\sqrt{T_к - T}, \tag{6-43}$$

где X_1 и X_2 — некоторые постоянные величины.

Удельный объем насыщенного пара и равновесно сосуществующей с ним жидкости в области критической точки определяется уравнениями (6-30):

$$v'' = v_{\text{к}} + A\sqrt{T_{\text{к}} - T};$$
$$v' = v_{\text{к}} - A\sqrt{T_{\text{к}} - T},$$

где числовой коэффициент A равняется $\sqrt{6\,\frac{\partial^2 p}{\partial T_{\text{к}}\,\partial v_{\text{к}}}\Bigg/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_{\text{к}}^3}\right)_T}$.

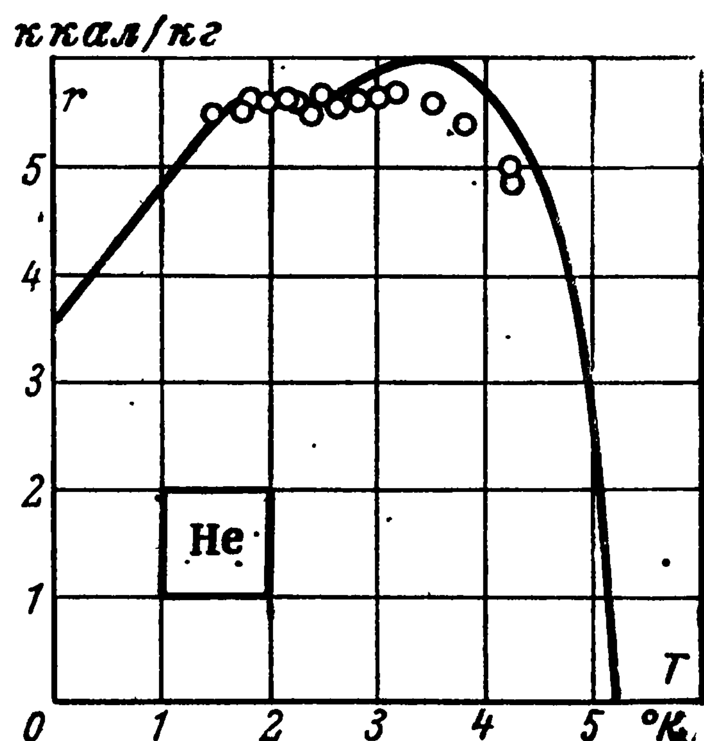


Рис. 6-28.

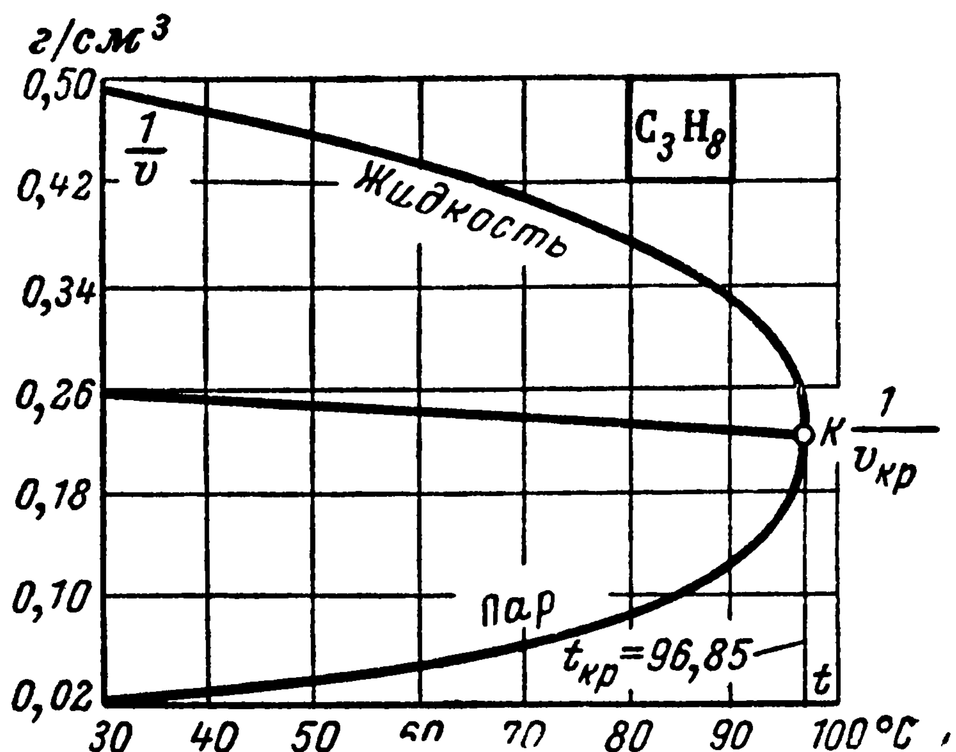


Рис. 6-29.

Известна также следующая эмпирическая зависимость:

$$\frac{1}{v'} + \frac{1}{v''} = \frac{2}{v_{\text{к}}} + \lambda\,(T_{\text{к}} - T), \tag{6-44}$$

где коэффициент λ различен для различных веществ и имеет положительное значение, близкое к единице.

Уравнение (6-44) выражает собой так называемое правило прямолинейного диаметра. Это название станет понятно, если принять во внимание, что в координатах T, $1/v$ диаметр кривой $1/v_s(T)$ является прямой линией (рис. 6-29, 6-30). В окрестностях критической точки правило прямолинейного диаметра вполне согласуется с общими уравнениями (6-30), согласно которым сумма $v'' + v'$ должна быть равна $2v_{\text{к}}$.

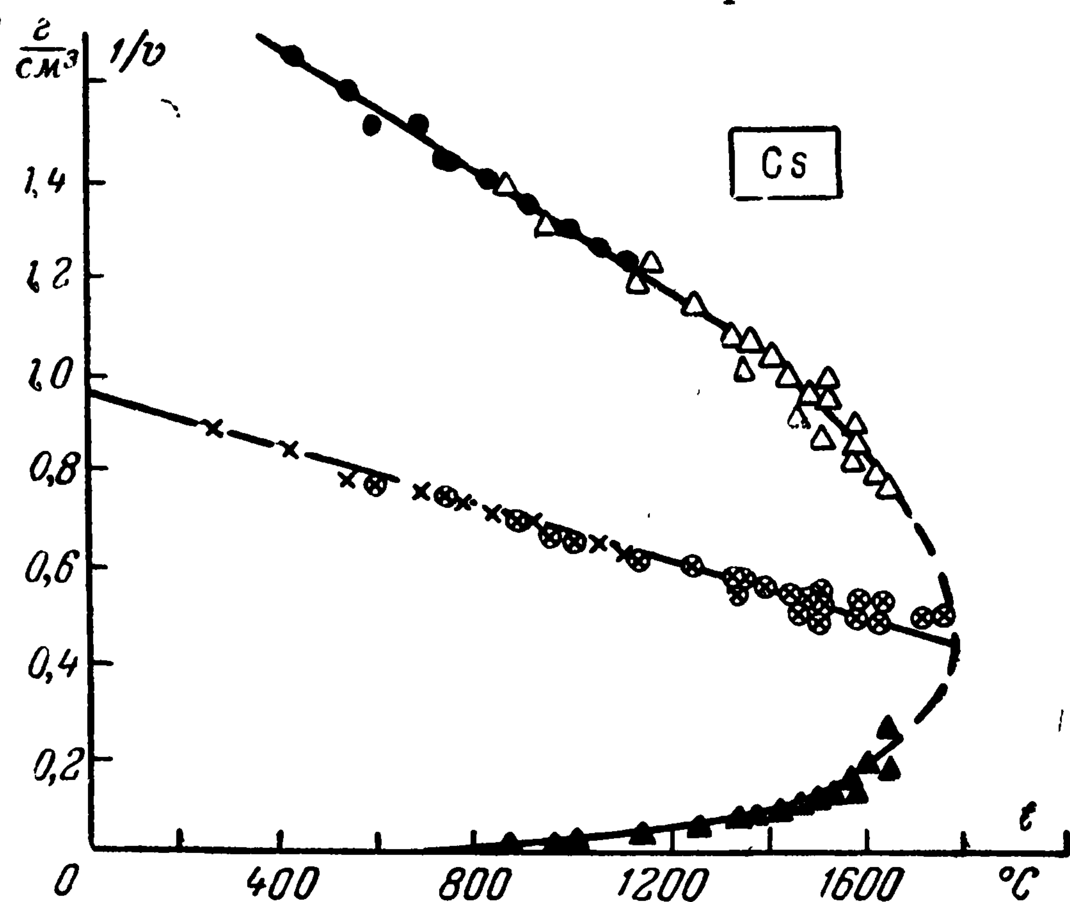


Рис. 6-30.

Интересно отметить, что аналогичная (6-44) зависимость на пограничной кривой имеет место для значений коэффициентов вязкости и теплопроводности.

При температурах, значительно меньших критической температуры, объем v' жидкости, находящейся под давлением ее насыщенных паров, настолько мало меняется с температурой, что может считаться постоянной величиной. Соответственно этому левая пограничная кривая проходит при малых значениях отношения $T/T_{\text{к}}$ на p—v-диаграмме почти вертикально. Объем v'' насы-

щенного пара, наоборот, меняется с температурой тем сильнее, чем меньше температура.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры определяется формулой Клапейрона — Клаузиуса, из которой следует, что поскольку $r>0$, а $v''>v'$, давление насыщенного пара возрастает с увеличением температуры (рис. 6-31).

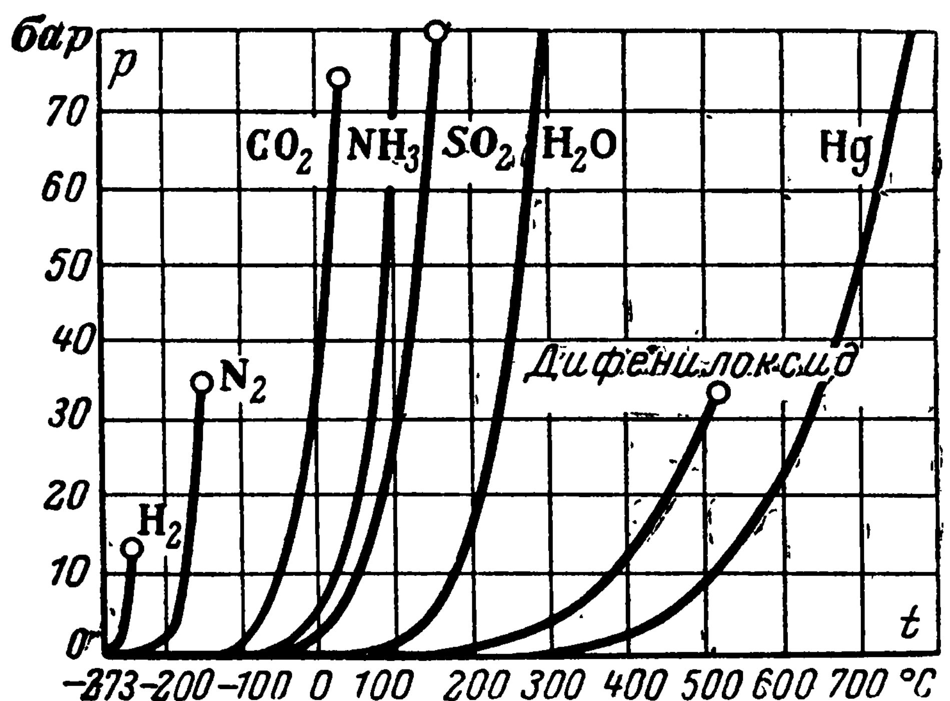


Рис. 6-31.

Если r, v', v'' есть известные функции температуры, то путем интегрирования формулы Клапейрона — Клаузиуса можно установить зависимость p от v в явном виде. Более часто по найденным из опыта зависимости p_s от T и значению v' определяют с помощью этой формулы величину r или v''. При достаточно низких температурах, когда объемом жидкости v' по сравнению с объемом насыщенного пара v'' можно пренебречь, а объем v'' на основании уравнения Клапейрона—Менделеева приближенно считать равным RT/p_s,

$$\frac{dp_s}{dT}=\frac{rp}{RT^2}.$$

Приняв далее, что r есть линейная функция температуры, получим следующее приближенное уравнение для p:

$$\ln p_s=\frac{B}{T}+CT+D, \tag{6-45}$$

где B, C, D — постоянные величины.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

В § 2-6 и 3-5 было дано общее определение теплоемкости процесса, характеризующегося постоянством параметра X:

$$c_X=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_X.$$

Приняв в качестве параметра X относительное массовое содержание $x=\frac{G''}{G'+G''}$ паровой фазы в равновесной смеси жидкости и насыщенного пара, находим отсюда следующее выражение для теплоемкости c'' насыщенного пара (т. е. теплоемкости вдоль правой ветви пограничной кривой):

$$c''=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{x=1} \tag{6-46}$$

и теплоемкости c', находящейся в равновесии со своим паром жидкости (т. е. теплоемкости вдоль левой пограничной кривой):

$$c'=T\left(\frac{\partial s}{dT}\right)_{x=0}. \tag{6-47}$$

Удельная теплоемкость насыщенного пара представляет собой количество тепла, необходимое для того, чтобы повысить температуру 1 *кг*

насыщенного пара на 1 *град* и притом так, чтобы пар в процессе нагревания оставался все время насыщенным.

В уравнениях (6-46) и (6-47) $(\partial s/\partial T)_{x=1}$ и $(\partial s/\partial T)_{x=0}$ представляют собой производные от удельной энтропии s по T соответственно вдоль правой и левой ветвей пограничной кривой. Так как на пограничной кривой s зависит лишь от одной температуры, то эти производные будут равны ds''/dT и ds'/dT.

Вычитая уравнения (6-47) из (6-46), получаем:

$$c''-c'=T\frac{d}{dT}(s''-s')$$

или, так как $s''-s'=r/T$,

$$c''-c'=\frac{dr}{dT}-\frac{r}{T}. \tag{6-48}$$

Поделив обе части этого уравнения на c', получим безразмерное уравнение

$$\frac{c''}{c'}-1=\frac{1}{c'}\frac{dr}{dT}-\frac{r}{c'T}. \tag{6-49}$$

Безразмерную величину $c'T/r$, являющуюся одной из термодинамических характеристик вещества, целесообразно назвать числом (критерием) Клаузиуса Kl, который впервые получил формулу (6-48).

При небольших давлениях или, точнее, при температурах, достаточно малых по сравнению с критической температурой, значение теплоемкости c' приближенно равняется теплоемкости $c_p^{\text{ж}}$ жидкости в той же точке. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся очевидным соотношением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_x=\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p+\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_x,$$

из которого, учитывая, что согласно (4-66)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s=\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

и замечая, что в жидком состоянии коэффициент теплового расширения $\frac{1}{v}(\partial v/\partial T)_p$ близок к нулю, а $(\partial p/\partial s)_{x=0}=dp/ds'$ имеет конечное значение, находим, что производная $(\partial T/\partial s)_{x=0}$ с достаточно хорошей точностью равна $(\partial T/\partial s)_p$ и, следовательно,

$$c'\approx c_p^{(\text{ж})}. \tag{6-50}$$

Для c'' с помощью уравнения (3-34) и тождества $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p+$ $+\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$ находим:

$$c''=c_p^{(\text{г})}-T\frac{dp_s}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(\text{г})}. \tag{6-51}$$

Если давления настолько малы, что справедливо уравнение Клапейрона, то, заменив производную $(\partial v/\partial T)_p$ через R/p, а производную dp_s/dT согласно формуле Клапейрона — Клаузиуса через r/Tv'', получим окончательно:

$$c''=c_p^{(\text{г})}-\frac{r}{T}. \tag{6-52}$$

На рис. 6-32 показан действительный ход изобар при сравнительно невысоких давлениях. Изображенная на рисунке изобара дана в сильно искаженном по сравнению с левой пограничной кривой виде. На самом деле изобары, проведенные из точек нижнего участка левой пограничной кривой, т. е. при сравнительно малых давлениях, согласно условию $(\partial T/\partial s)_{x=0} \approx (\partial T/\partial s)_p$ проходят незначительно выше этой кривой и практически сливаются с ней.

Из приближенного равенства c' и $c_p^{ж}$ следует, что количество тепла q, необходимое для нагревания жидкости от температуры T_0 до температуры T вдоль изобары, соответствующей давлению насыщенного пара при температуре T, и количество тепла q', требующееся для нагревания жидкости от T_0 до T вдоль левой пограничной кривой, практически одинаковы, т. е.

$$\int\limits_{T,\,0}^{T,\,p} c_p dT = \int\limits_{T,\,0}^{T} c' dT.$$

Определим теперь знак теплоемкостей c' и c''. Для этого подставим в уравнения (6-46) и (6-47) значение производной

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{x=1} = \frac{dv''}{dT}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{x=0} = \frac{dv'}{dT},$$

согласно (3-33)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

получаем:

$$\left.\begin{aligned} c' &= c_v^{(ж)} + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(ж)} \frac{dv'}{dT}; \\ c'' &= c_v^{(г)} + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} \frac{dv''}{dT}. \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}53)$$

Аналогичным образом в переменных p и T, учитывая, что $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, имеем:

$$\left.\begin{aligned} c' &= c_p^{(ж)} - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} \frac{dp_s}{dT}; \\ c'' &= c_p^{(г)} - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} \frac{dp_s}{dT}. \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}54)$$

Буквы «г» и «ж» в уравнениях для c' и c'' означают, что значения соответствующих величин берутся на пограничной кривой при подходе к ней со стороны однородных состояний (соответственно газа и жидкости).

Найдем прежде всего значение c' в критической точке. Из первого уравнения (6-53) следует, что в критической точке, где $(\partial p/\partial T_к)_v^{(ж)} = dp_s/dT_к$ имеет конечное положительное значение, производная $dv'/dT = +\infty$, а теплоемкость $c_{v,к}$ положительна, теплоемкость $c'_к$ рав-

новесно сосуществующей с насыщенным паром жидкости принимает бесконечно большое положительное значение:

$$c'_{\text{к}} \to \infty. \tag{6-55}$$

Теплоемкость насыщенного пара в критической точке может быть определена с помощью второго из уравнений (6-53). Так как $dv''/dT_{\text{к}} = -\infty$, то при конечном значении $c_{v,\text{к}}$ правая часть уравнения будет отрицательна и, следовательно, $c''_{\text{к}} = -\infty$. В случае бесконечно большо-

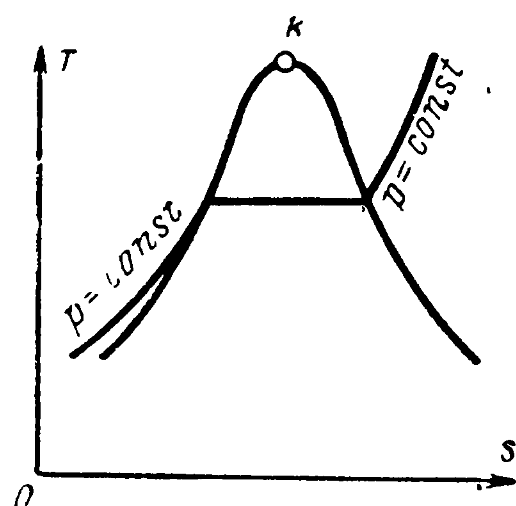


Рис. 6-32.

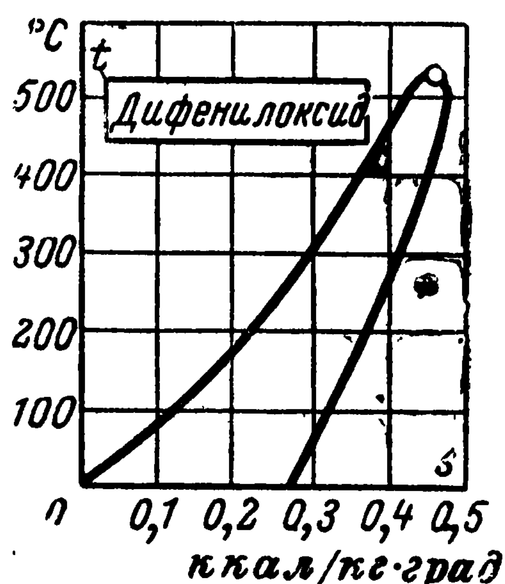


Рис. 6-33.

го значения $c_{v,\text{к}}$ воспользуемся зависимостью (6-37). Тогда, учитывая также (6-30), будем иметь:

$$c'' = -\frac{1}{2\sqrt{T_{\text{к}} - T}}\left[\text{const}\,\frac{\ln(T_{\text{к}} - T)}{1/\sqrt{T_{\text{к}} - T}} + 1\right].$$

При $T \to T_{\text{к}}$ первый член в квадратных скобках стремится к $-2\,\text{const}\,\sqrt{T_{\text{к}} - T}$, а вся скобка — к единице; из этого следует, что значение $c''_{\text{к}}$ при $T \to T_{\text{к}}$ целиком определяется первым множителем. Следовательно, $c''_{\text{к}}$ убывает с приближением к критической точке пропорционально $\frac{1}{\sqrt{T - T_{\text{к}}}}$, т. е.

$$c''_{\text{к}} = -\infty. \tag{6-56}$$

Таким образом, у всех веществ теплоемкость насыщенного пара в критической точке отрицательна и бесконечно велика.

Так как c'' есть непрерывная функция температуры, то отсюда следует, что и вблизи критической точки, т. е. $T \leqslant T_{\text{к}}$, теплоемкость насыщенного пара любого вещества будет иметь отрицательное значение.

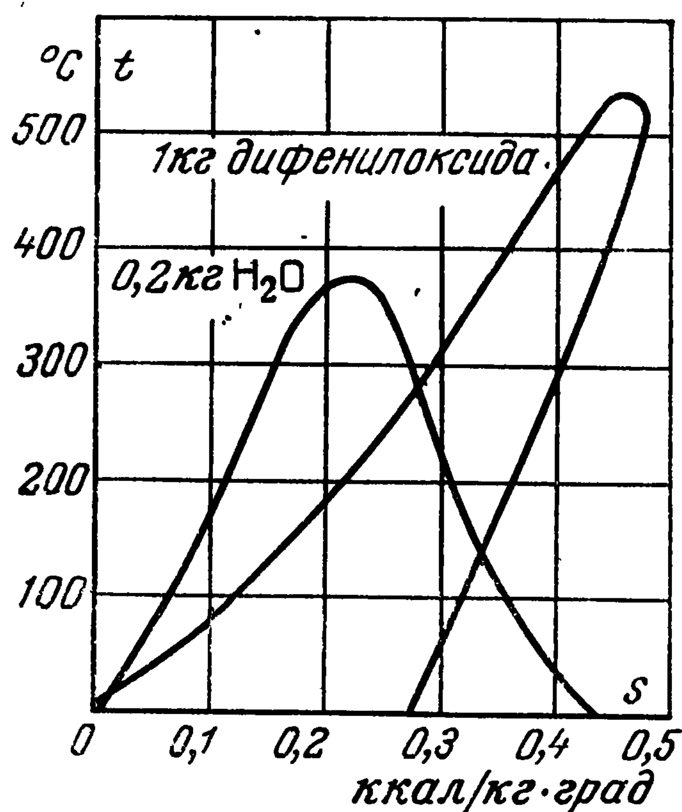


Рис. 6-34.

Отрицательный знак теплоемкости насыщенного пара означает, что при нагревании пара, т. е. при повышении его температуры, теплота будет не поглощаться, а выделяться. Причина этого будет ясна, если учесть, что для того, чтобы пар при нагревании остался насыщенным, объем его должен уменьшаться, т. е. пар при нагревании должен быть подвергнут сжатию, что сопряжено с затратой внешней работы. Если работа сжатия пара, производимая внешним источником работы при нагревании, будет больше возрастания внутренней энергии пара, то для нагревания пара затраты тепла извне не только не потребуется, но, напротив, некоторая часть работы сжатия сама выделится в виде тепла.

Так как нагревание жидкости связано с увеличением объема ее и, следовательно, с совершением работы, то теплоемкость жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, всегда положительна.

Сумма теплоемкостей насыщенного пара и находящейся в равновесии с ним жидкости $c''+c'$ в критической точке, как это видно из уравнений (6-53) и (6-54), равняется $2c_{v,\text{к}}$, т. е. имеет положительное значение:

$$c'+c''=2c_{v,\text{к}}. \tag{6-57}$$

Из этого, а также непосредственно из уравнения (6-53) с учетом того, что $c_v^{(\text{ж})} > c_v^{(\text{г})}$) следует, что на T—s-диаграмме правая ветвь пограничной кривой, т. е. линия насыщения, спадает с уменьшением температуры от критической быстрее, чем левая ветвь ее.

С уменьшением температуры от $T=T_\text{к}$ теплоемкость насыщенного пара c'', оставаясь отрицательной, уменьшается по абсолютной величине. При некоторой температуре c'' может достичь значения, равного нулю, а затем стать положительной. Такой ход теплоемкости c'' обнаруживается, например, у дифенилоксида (рис. 6-33, 6-34) и некоторых углеводородов. У воды и ряда других жидкостей c'' вплоть до крайнего состояния равновесия жидкой и паровой фаз (определяемого температурой тройной точки $T_\text{тр}$) имеет отрицательное значение.

ЭНТРОПИЯ, ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Зная теплоемкости c'' и c' насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости, легко получить общие выражения для энтропии, внутренней энергии и энтальпии их.

Так как приращение энтропии ds' вдоль левой пограничной кривой равно $\frac{c'}{T}\,dT$, то значение энтропии жидкой фазы на левой пограничной кривой составит:

$$s'=\int_{T_0}^{T}\frac{c'}{T}\,dT+s'_0, \tag{6-58}$$

где s'_0 — значение энтропии на левой пограничной кривой при температуре T_0, принятой нами за начальную температуру.

Энтропия s'' насыщенного пара при температуре T соответственно равна:

$$s''=\int_{T_0}^{T}\frac{c'}{T}\,dT+\frac{r}{T}+s'_0. \tag{6-59}$$

При сравнительно низких по сравнению с критической $T_\text{к}$ температурах, когда c' приближенно можно считать равной $c_p^{(\text{ж})}$ (причем $c_p^{(\text{ж})}$ практически является постоянной величиной), из уравнений (6-58) и (6-59) вытекает:

$$\left.\begin{aligned} s' &\approx c_p^{(\text{ж})}\ln\frac{T}{T_0}+s'_0; \\ s'' &\approx c_p^{(\text{ж})}\ln\frac{T}{T_0}+\frac{r}{T}+s'_0. \end{aligned}\right\} \tag{6-60}$$

Эти уравнения могут быть применены для приближенного вычисления s', s''.

Удельная внутренняя энергия u' и энтальпия i' жидкой фазы равняются:

$$\left.\begin{aligned} u' &= \int_{T_0}^{T} c' dT - \int_{T_0}^{T} p_s \frac{dv'}{dT} dT + u'_0; \\ i' &= \int_{T_0}^{T} c' dT + \int_{T_0}^{T} v' \frac{dp_s}{dT} + i'_0. \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}61)$$

Значения u'' и i'' можно получить из уравнений (6-61) на основании равенств

$$u'' = i'' - pv''; \; i'' = i' + r.$$

При относительно низких по сравнению с $T_к$ температурах, когда величинами объема жидкости v' и производной dv'/dT можно пренебречь, а c' считать равной $c_p^{(ж)}$, уравнения для внутренней энергии и энтальпии находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара принимают следующий, более простой вид:

$$\left.\begin{aligned} u' &= c_p^{(ж)} (T - T_0) + u'_0; \\ u'' &= c_p^{(ж)} (T - T_0) + r - pv'' + u'_0; \\ i' &= c_p^{(ж)} (T - T_0) + i'_0; \\ i'' &= c_p^{(ж)} (T - T_0) + r + i'_0. \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}62)$$

6-8. ВЛАЖНЫЙ ПАР

ПАРАМЕТРЫ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ

Относительное содержание паровой фазы в двухфазной системе, состоящей из насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости (равновесную смесь насыщенного пара с жидкостью называют также **влажным паром**), обозначается, как уже отмечалось ранее, через x и называется **степенью сухости влажного пара**:

$$x = G^{(2)} / (G^{(1)} + G^{(2)}).$$

Здесь $G^{(1)}$ — масса жидкой фазы; $G^{(2)}$ — масса паровой фазы.

Удельный объем двухфазной смеси (т. е. влажного пара) вследствие аддитивности объема равен:

$$v = (1 - x) v' + xv''. \qquad (6\text{-}63)$$

Аналогично по свойству аддитивности термодинамических функций

$$u = (1 - x) u' + xu''; \qquad (6\text{-}64)$$

$$i = (1 - x) i' + xi''; \qquad (6\text{-}65)$$

$$s = (1 - x) s' + xs''. \qquad (6\text{-}66)$$

Здесь v'', u'', i'', s'' и v', u', i', s' — удельные объем, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия соответственно насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости.

Из уравнений (6-63) и (6-66) следует, что объем, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия двухфазной системы зависят от x и T (или p), т. е. являются функциями двух независимых параметров. Вообще состояние равновесия двухфазной системы определяется двумя параметрами, в качестве которых может быть выбрана любая пара перемен-

ных p, T, v, x, кроме p, T, которые не являются независимыми друг от друга. Из этого, в частности, следует, что все установленные в § 4-11 зависимости между частными производными термодинамических величин для случая независимых переменных v и T (но не p и T) имеют силу и для двухфазных состояний.

Так как давление насыщенного пара есть функция температуры, то в двухфазной области любая частная производная от давления по температуре, например $(\partial p/\partial T)_v$, $(\partial p/\partial T)_i$ $(\partial p/\partial T)_s$ и т. д., будет равна $(\partial p_s/dT)$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЛАЖНОГО ПАРА

Теплоемкость c_p влажного пара при постоянном давлении, как это видно из уравнения (3-29), имеет [поскольку $(\partial p/\partial v)_T=0$] бесконечно большое значение.

Теплоемкость c_v влажного пара при постоянном объеме, равная производной $(\partial u/\partial T)_v$, будет согласно свойству аддитивности внутренней энергии также аддитивна и равна:

$$c_v = (1-x)\, c_v^{(1)} + x c_v^{(2)}, \qquad (6\text{-}67)$$

где $c_v^{(1)}$ и $c_v^{(2)}$ — изохорные теплоемкости жидкой и газообразной фаз при данной температуре, т. е. значения c_v на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области.

Чтобы убедиться в правильности приведенного выражения для c_v, продифференцируем уравнения (6-63) и (6-64) по температуре при $v=\text{const}$; в результате получим:

$$c_v = (1-x)\frac{du'}{dT} + x\frac{du''}{dT} + (u''-u')\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = (1-x)\frac{dv'}{dT} + x\frac{dv''}{dT} + (v''-v')\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v.$$

Подставив значение $(\partial x/\partial T)_v$ из второго уравнения в первое, получим:

$$c_v = (1-x)\left(\frac{du'}{dT} + \frac{u''-u'}{v''-v'}\frac{dv'}{dT}\right) + x\left(\frac{du''}{dT} + \frac{u''-u'}{v''-v'}\frac{dv''}{dT}\right).$$

Положив $x=0$, находим отсюда, что теплоемкость c'_v на левой пограничной кривой, т. е. теплоемкость жидкой фазы при подходе к пограничной кривой из двухфазной области, равняется:

$$c_v^{(1)} = \frac{du'}{dT} + \frac{u''-u'}{v''-v'}\frac{dv'}{dT}.$$

Аналогично теплоемкость $c^{(2)}{}_v$ на правой пограничной кривой (при $x=1$) или теплоемкость газообразной фазы при подходе к пограничной кривой из двухфазной области равняется:

$$c_v^{(2)} = \frac{du''}{dT} + \frac{u-u'}{v''-v'}\frac{dv''}{dT}.$$

Выразив c_v через $c_v^{(1)}$ и $c_v^{(2)}$, приходим к приведенному ранее общему выражению для c_v влажного пара при постоянном объеме. Теплоемкость c_v во всех точках двухфазной области имеет конечное положительное значение.

Вычислим в качестве примера изохорную теплоемкость влажного водяного пара, имеющего степень сухости $x=0{,}575$ при давлении 1 *бар*. По данным опытов А. Керимова, теплоемкости c'_v и c''_v при давлении $p=1$ *бар* равны соответственно 1,007 и 16,95 *ккал/кг*. Учитывая это, из уравнения (6-67) находим:

$$c_v = (1-0{,}575)\,1{,}007 + 0{,}575\cdot 16{,}95 = 10{,}15\ \textit{ккал}/(\textit{кг}\cdot\textit{град}).$$

Непосредственное вычисление по таблицам водяного пара дает значение $c_v = 10{,}1$ *ккал/кг·град*, практически не отличающееся от экспериментального.

Значение теплоемкости c_v в двухфазной области может быть определено по значениям теплоемкостей и термических параметров на пограничной кривой с помощью уравнения (4-71):

$$c_v = (1-x)\left\{c_p^{(ж)} - 2T\frac{dp_s}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(ж)}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}\right\} + $$
$$+ x\left\{c_p^{(г)} - 2T\frac{dp_s}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{(г)}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p^{(г)}\right\}. \quad (6\text{-}68)$$

Заменив в этом уравнении c_p согласно (3-29) через разность c_v и $T(\partial p/\partial T)_v^2/(\partial p/\partial v)_T$, а $(\partial v/\partial T)_p$ через $-(\partial p/\partial T)_v/(\partial p/\partial v)_T$, преобразуем его к виду

$$c_v = (1-x)\left\{c_v^{(ж)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(ж)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(ж)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2\right\} +$$
$$+ x\left\{c_v^{(г)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(г)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2\right\}. \quad (6\text{-}69)$$

Так же как и в случае насыщенного пара, целесообразно ввести понятие теплоемкости влажного пара, представляющей собой теплоемкость процесса $x=\text{const}$ (или, что то же самое, теплоемкость на линии постоянной степени сухости) и равной по определению $c_x = T(\partial s/\partial T)_x$.

Воспользовавшись уравнением (6-66) для энтропии влажного пара, получим:

$$c_x = (1-x)\,c' + xc''. \quad (6\text{-}70)$$

Удельная теплоемкость влажного пара численно равна количеству тепла, необходимого для повышения температуры 1 *кг* влажного пара на 1° С при условии неизменности степени сухости пара.

При помощи уравнения (6-48) выражение для c_x может быть приведено к следующему виду:

$$c_x = c' + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right). \quad (6\text{-}71)$$

В зависимости от температуры T и степени сухости пара x величина c_x может быть как положительна, так и отрицательна. Так как теплоемкость c', находящейся в равновесии с насыщенным паром жидкости, положительна, то при малых степенях сухости c_x будет иметь положительный знак.

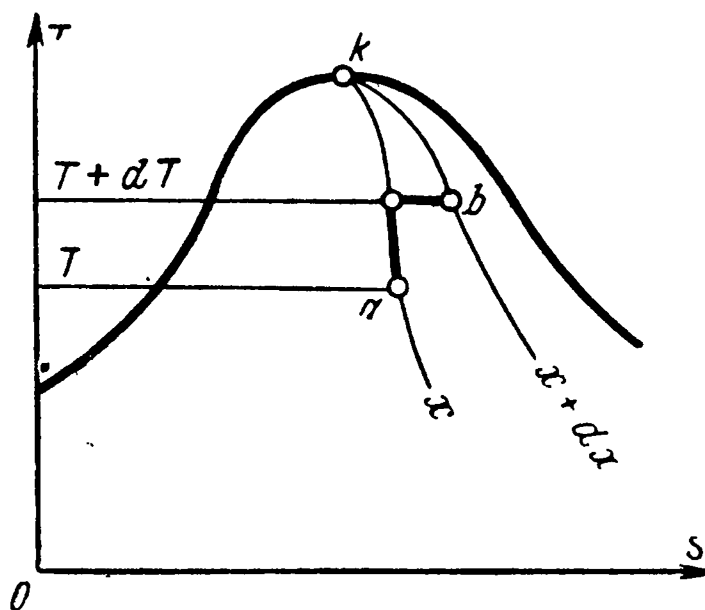


Рис. 6-35.

При температурах, много меньших, чем критическая температура $T_к$, c' приближенно равна $c_p^{(ж)}$, и поэтому

$$c_x = c_p^{(ж)} + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right).$$

Дифференциал энтропии влажного пара в том случае, когда в качестве независимых параметров состояния двухфазной системы выбраны x и T, равен:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_T dx;$$

с помощью теплоемкости влажного пара и с учетом того, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \frac{c_x}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_T = s'' - s' = \frac{r}{T},$$

он может быть представлен в следующем виде:

$$ds = \frac{c_x}{T}\,dT + \frac{r}{T}\,dx. \qquad (6\text{-}72)$$

Это уравнение может быть получено также из рассмотрения обратимого перехода из состояния a в близлежащее состояние b (рис. 6-35).

СКАЧОК ТЕПЛОЕМКОСТИ c_v

Из уравнения (6-69) видно, что при переходе через пограничную кривизну изохорная теплоемкость вещества претерпевает скачок, равный соответственно для жидкой и газообразной фаз:

$$\left.\begin{aligned} c_v^{(ж)} - c_v^{(дф)} &= \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(ж)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(ж)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2; \\ c_v^{(г)} - c_v^{(дф)} &= \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(г)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2. \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}73)$$

Вычислим, в частности, величину скачка изохорной теплоемкости в критической точке. В окрестностях критической точки разложение величин $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial p/\partial T)_v$ в ряд дает:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(T - T_к);$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{dp_s}{\partial T_к} + \frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(v'' - v_к),$$

причем согласно (6-30)

$$v'' - v_к = \sqrt{\frac{6\partial^2 p/\partial T_к \partial v_к}{(\partial^3 p/\partial v_к^3)_T}(T_к - T)}.$$

Подставив эти значения $(\partial p/\partial v)_T$, $(\partial p/\partial T)_v$ и $v'' - v_к$ во второе уравнение (6-73), получим:

$$(c_v^{(г)} - c_v^{(дф)})_к = -\frac{6T_к(\partial^2 p/\partial T_к \partial v_к)^2}{(\partial^3 T/\partial v_к^3)}. \qquad (6\text{-}74)$$

Так как $(\partial^3 p/\partial v_к^3)_T < 0$, то $(c_v^{(г)} - c_v^{(дф)})_к < 0$, т. е. в критической точке изохорная теплоемкость в однородной области меньше, чем в двухфазной, что вполне согласуется с имеющимися экспериментальными данными (см. рис. 6-23).

Воспользовавшись величиной c_v влажного пара, можно выразить теплоемкость насыщенного пара c'' иной по сравнению с (6-53) формулой. Действительно, из тождества

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x$$

для того случая, когда оно применяется в двухфазной области, следует:

$$c'' = c_v + T\,\frac{dp_s}{dT}\,\frac{dv''}{dT}, \qquad (6\text{-}75)$$

где c_v — теплоемкость влажного пара, определяемая уравнением (6-69). Нетрудно убедиться, что эта формула приводит к тому же результату, что и формула (6-53).

Подставим в формулу (6-75) значение c_v из уравнения (6-69) при $x = 1$, заменив производную (dp_s/dT) через сумму $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv''}{dT}$; после несложных преобразований придем к формуле (6-53).

Из этого, в частности, следует, что значение теплоемкости c'' (а также и c') будет одно и то же, переходим ли мы на пограничную кривую из однофазной или двухфазной области.

Представляет известный интерес выяснение характера изменения теплоемкости c_p и c_v вдоль пограничной кривой, в частности, в области критической точки. Из соотношения (3-29) для разности теплоемкостей

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

следует, что при подходе к критической точке

$$c_p - c_v = T_\text{к}\,\frac{(dp_s/dT_\text{к})^2}{(\partial p/\partial v)_T}$$

или, поскольку dp_s/dT имеет конечное значение,

$$c_p - c_v = \frac{\text{const}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

Значение производной $(\partial p/\partial v)_T$ в точках пограничной кривой вблизи критической точки определяется рядом

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{\partial^2 p}{\partial v_\text{к}\partial T_\text{к}}(T_\text{к} - T) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_\text{к}^3}\right)(v - v_\text{к})^2.$$

Так как $v - v_\text{к}$ согласно (6-30) пропорциональна $T_\text{к} - T$, то производная $(\partial p/\partial v)_T$ убывает при подходе к критической точке как $T_\text{к} - T$, и, следовательно, разность теплоемкостей $c_p - c_v$ возрастает при подходе к критической точке по пограничной кривой пропорционально $\frac{1}{T_\text{к} - T}$, т. е.

$$c_p - c_v = \frac{\text{const}}{T_\text{к} - T}.$$

ПОКАЗАТЕЛЬ АДИАБАТЫ ВЛАЖНОГО ПАРА

Показателем адиабаты называют величину

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s.$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p,$$

причем согласно (4-16)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s;\quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s,$$

находим:

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s.$$

В двухфазной области производная $(\partial p/\partial T)_s$ равняется dp_s/dT, а производная $(\partial T/\partial v)_s$ может быть найдена путем деления уравнения (4-73) на (4-72); в результате имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v^{(\text{дф})}}\,\frac{dp_s}{dT}.$$

Таким образом,

$$k = \frac{vT}{pc_v^{(\text{дф})}}\left(\frac{dp_s}{dT}\right)^2. \qquad (6\text{-}76)$$

Значение теплоемкости $c_v^{(дф)}$ в двухфазной области, входящее в выражение для k, определяется уравнением (6-69).

Вблизи правой пограничной кривой, т. е. при x, близких к единице, $c_v^{(дф)}$ с достаточной степенью приближения равняется:

$$c_v^{(дф)} = (1-x)\, c_v^{(ж)} + x \left\{ c_v^{(г)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(г)}} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} - \frac{dp_s}{dT} \right]^2 \right\},$$

причем согласно уравнениям (6-51), (6-48) и (3-29)

$$c_v^{(г)} = c' + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} \frac{dv''}{dT}.$$

Подставив значение $c_v^{(дф)}$ в уравнение (6-76) и имея в виду, что $v \approx xv''$, получим следующее выражение для $k^{(дф)}$ вблизи правой ветви пограничной кривой:

$$k^{дф} = \frac{v'' T \left(\frac{dp_s}{dT}\right)^2}{p \left\{ \frac{1-x}{x} c_v^{(ж)} + c' + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} \frac{dv''}{dT} - \frac{T}{(\partial p/\partial v)_T^{(г)}} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{(г)} - \frac{dp_s}{dT} \right]^2 \right\}}. \qquad (6\text{-}77)$$

При малых давлениях насыщенного пара, когда $p_s v'' \approx RT$, а $c' = c_p^{(ж)}$ (причем для жидкости $c_p^{(ж)} = c_v^{(ж)}$), учитывая, что на основании формулы Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{Tv''} = \frac{rp_s}{RT^2}; \quad \frac{dv''}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{RT}{p_s}\right) = \frac{R}{p_s}\left(1 - \frac{r}{RT}\right),$$

имеем:

$$k = \frac{1}{1 - \frac{RT}{r}\left[2 - \frac{T}{rx}\left(c_p^{(ж)} + x\frac{dr}{dT}\right)\right]}. \qquad (6\text{-}78)$$

На кривой насыщения, т. е. при $x=1$, отсюда следует:

$$k^{дф} = \frac{1}{1 - \frac{RT}{r}\left[2 - \frac{T}{r}\left(c_p^{(ж)} + \frac{dr}{dT}\right)\right]}. \qquad (6\text{-}79)$$

Формулы (6-77)—(6-79) впервые получены И. И. Новиковым (1948 г.).

Помимо изложенного выше, можно указать также следующий простой вывод формулы (6-79).

Из общих уравнений для s и v и условия $s = \text{const}$ вытекает при $x = 1$:

$$dx = -\frac{1}{s'' - s'} ds'';$$

$$dv = dv'' - x\frac{v'' - v'}{s'' - s'} ds'' = dv'' - \frac{Tv''}{r} ds''.$$

Так как

$$dp = \frac{r}{T(v'' - v)} dT,$$

то

$$k^{(дф)} = -\frac{v''}{p} \frac{r}{Tv''\left(\frac{dv''}{dT} - \frac{RT^2}{rp}\frac{ds''}{dT}\right)}.$$

Но

$$\frac{dv''}{dT''}=\frac{R}{p}\left(1-\frac{r}{RT}\right);\quad \frac{ds''}{dT}=\frac{ds'}{dT}+\frac{r}{T^2}-\frac{1}{T}\frac{dr}{dT}.$$

Подставив эти значения dv''/dT и ds''/dT в выражение для $k^{(\text{дф})}$, получим формулу (6-79). Формула (6-79) определяет значение показателя адиабаты на правой ветви пограничной кривой, или, другими словами, показателя адиабаты насыщенного пара при подходе к кривой насыщения из двухфазной области.

При подходе к той же точке кривой насыщения из области однородных состояний (т. е. со стороны газовой фазы) получится иное значение k, которое может быть вычислено с помощью термодинамического соотношения (4-65):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s=\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(\text{г})}+\frac{T}{c_p^{\text{г}}}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(\text{г})}\right]^2}.$$

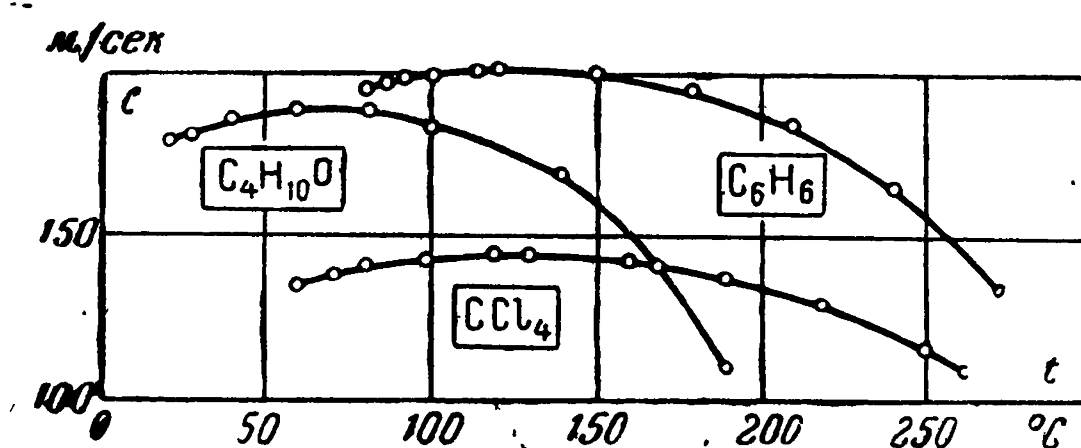


Рис. 6-36.

Подставив сюда значения $(\partial v/\partial p)_T$ и $(\partial v/\partial T)_p$, равные в случае малых давлений $-RT/p^2$ и R/p, получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s=\frac{c_p^{(\text{г})}p^2}{RT\,(c_p^{(\text{г})}-R)}=-\frac{c_p^{(\text{г})}}{c_v^{(\text{г})}}\frac{p}{v},$$

откуда следует, что

$$k^{(\text{г})}=\frac{c_p^{(\text{г})}}{c_v^{(\text{г})}},$$

как и следовало ожидать.

Таким образом, при переходе через кривую насыщения показатель адиабаты претерпевает скачок, равный

$$k^{(\text{г})}-k^{\text{дф}}=\frac{c_p^{(\text{г})}}{c_v^{(\text{г})}}-\frac{1}{1-\frac{RT}{r}\left[2-\frac{T}{r}\left(c_p^{(\text{ж})}+\frac{dr}{dT}\right)\right]}. \tag{6-80}$$

Показатель адиабаты связан со скоростью распространения звука простым соотношением

$$c=\sqrt{kpv}.$$

Согласно (6-76) в критической точке в случае, если $c_{v,\,\text{к}}$ конечна, показатель адиабаты отличен от нуля; при $c_{v,\,\text{к}}=\infty$ показатель адиабаты и соответственно скорость звука в критической точке должны быть равны нулю.

При малых давлениях насыщенного пара скорость звука на кривой насыщения в соответствии с формулой (6-76) будет равна:

$$c=\frac{RT}{1-\frac{RT}{r}\left[2-\frac{T}{r}\left(c_p^{(\text{ж})}+\frac{dr}{dT}\right)\right]}. \tag{6-81}$$

На рис. 6-36 приведены экспериментальные данные о скорости звука в насыщенных парах некоторых жидкостей. Сплошной кривой на этих рисунках изображены теоретические значения c по формуле (6-81). Как видно из сопоставления экспериментальных и вычисленных значений c, формула (6-81) хорошо согласуется с опытом, особенно в случае жидкостей с малым поверхностным натяжением (к числу которых принадлежат бензол, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир). Для воды (рис. 6-37) согласование несколько хуже, но все же достаточно удовлетворительное.

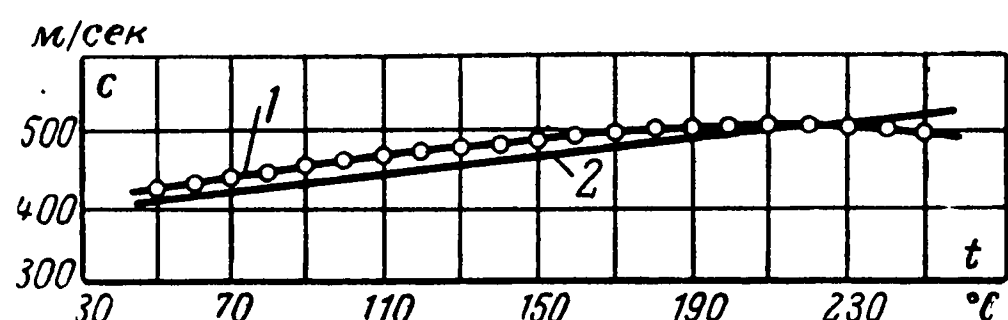


Рис. 6-37.

Наличие скачка в значении показателя адиабаты на кривой насыщения будет вызывать скачок скорости звука при переходе через кривую насыщения. Величину этого скачка легко определить на основании формулы (6-80). Следует, однако, указать, что скачок скорости звука будет отчетливо наблюдаться лишь при переходе через кривую насыщения из двухфазной области в однофазную; при противоположном переходе этот эффект маскируется вследствие пересыщения пара.

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В дальнейшем под влажным паром подразумевается смесь насыщенного пара и жидкости, находящихся в равновесии, в том числе и такая смесь, в которой жидкость находится в виде взвешенных в паре мелких капель. Ниже рассматриваются только обратимые процессы изменения состояния влажного пара.

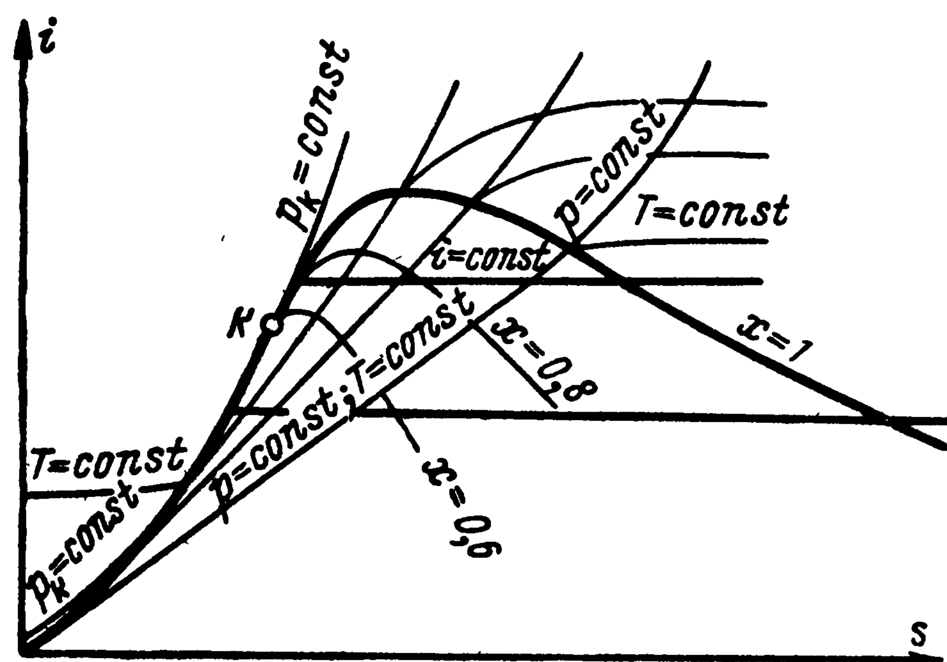


Рис. 6-38.

Изотермический процесс T=const.

Если при изменении состояния влажного пара температура остается постоянной, то будет постоянно и давление его (оно будет равно давлению насыщенного пара при данной температуре), т. е. изотермический процесс является в то же время изобарическим процессом.

В координатах p—v и T—s изотермически-изобарический процесс изменения состояния влажного пара изображается горизонтальной прямой линией; в координатах i—s, поскольку $(\partial i/\partial s)_p=T$, этот процесс изображается прямой линией, угловой коэффициент которой равен абсолютной температуре T (рис. 6-38).

Процесс $x=\text{const}$. Этот процесс характеризуется постоянством массового отношения жидкой и газообразной фаз.

Графически процесс $x=\text{const}$ изображается линией, получившей, как уже отмечалось ранее, название линии постоянной сухости пара.

Чтобы построить линию постоянной сухости, воспользуемся свойствами аддитивности объема v, энтальпии i и энтропии s. Из уравнений (6-63), (6-65) и (6-66) следует, что

$$x=\frac{v-v'}{v''-v'}=\frac{s-s'}{s''-s'}=\frac{i-i'}{i''-i'}.$$

Так как в координатах p—v, T—s, i—s равновесный процесс фазового перехода при $p=\text{const}$ изображается отрезком прямой линии (прямолинейным участком изотермы) длиной соответственно $v''-v'$, $s''-s'$, $i''-i'$, то из выражения для x видно, что кривая $x=\text{const}$ делит прямую фазового перехода на два таких отрезка, что длина первого (или левого) отрезка, равная $v-v'$, $s-s'$, $i-i'$, составляет x-ю часть всей прямой фазового перехода, а длина второго (правого) отрезка $v''-v$, $s''-s$, $i''-i$ составляет $(1-x)$-ю часть прямого фазового перехода.

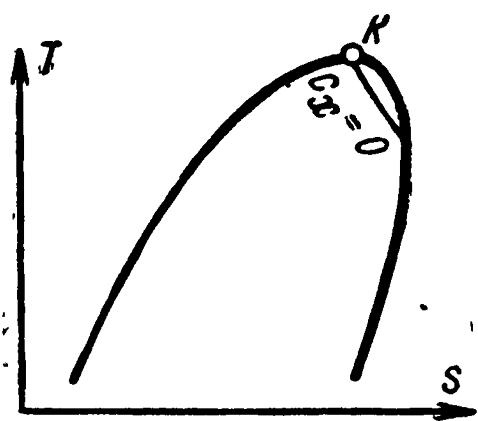


Рис. 6-39.

Вдоль линии постоянной степени сухости меняются температура, давление и объем влажного пара.

Изменение давления вдоль линии постоянной степени сухости может быть определено при помощи формулы Клапейрона — Клаузиуса, в которой $v''-v'$ целесообразно заменить через $(v-v')/x$:

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)_x=\frac{xr}{T\,(v-v')}.$$

Изменение энтропии влажного пара вдоль линии $x=\text{const}$ определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x=\frac{c_x}{T}, \qquad (6\text{-}82)$$

где c_x — значение теплоемкости влажного пара на линии $x=\text{const}$, определяемое уравнением (6-70) или (6-71).

Теплоемкость влажного пара c_x переменна вдоль линии $x=\text{const}$ и, как уже указывалось, может принимать как положительное, так и отрицательные значения. Если соединить точки всех линий $x=\text{const}$, в которых $c_x=0$, то мы получим линию нулевой теплоемкости влажного пара (рис. 6-39).

Эта линия исходит из критической точки и при наличии на правой ветви пограничной кривой участка с положительным значением c'' должна пересекаться с правой пограничной кривой. Выше линии нулевой теплоемкости $c_x<0$, ниже $c_x>0$. В точке пересечения линий $x=\text{const}$ и $c_x=0$ энтропия, рассматриваемая как функция T (т. е. вдоль линии $x=\text{const}$), достигает максимума.

Изохорический процесс $(1-x)v'+xv''=\text{const}$.

Так как при изохорическом процессе $dv=0$, а v' и v'' есть функции только температуры, то согласно уравнению (6-63)

$$\frac{dv'}{dT}+x\frac{d}{dT}(v''-v')+(v''-v')\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v=0.$$

Производная dv''/dT при всех температурах отрицательна, а dv'/dT положительна (у некоторых веществ, например у воды, про-

изводная $\partial v'/\partial T$ вдали от критической точки может принимать отрицательный знак). Поэтому производная $(\partial x/\partial T)_v$ может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Другими словами, при изохорическом процессе степень сухости может с уменьшением температуры как убывать, так и возрастать. Так, например, если начальное состояние вещества находится вблизи левой пограничной кривой, т. е. $x \approx 0$, то уменьшение температуры при $v = \mathrm{const}$ будет сопровождаться сначала увеличением, а затем уменьшением x. Если вначале $x \approx 1$, то уменьшение температуры при $v = \mathrm{const}$ приводит к уменьшению x.

Величина производной $(\partial x/\partial T)_v$ определяется термодинамическим соотношением (4-69):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = -\frac{1}{v'' - v'}\left\{(1-x)\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(\text{ж})} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{\text{ж}} \frac{dp_s}{dT}\right] + x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(\text{г})} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(\text{г})} \frac{dp_s}{dT}\right]\right\}. \qquad (6\text{-}83)$$

Изоэнтропический процесс $(1-x)s' + xs'' = \mathrm{const}$.

При изоэнтропическом процессе $ds = 0$ и, следовательно, на основании (6-72)

$$c_x dT + r dx = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s = -\frac{c_x}{T}. \qquad (6\text{-}84)$$

Это выражение представляет собой уравнение изоэнтропического процесса. С помощью уравнения (6-71) оно приводится к виду

$$\frac{c'}{T} dT + d\left(\frac{xr}{T}\right) = 0.$$

При не очень больших давлениях, когда $c' \approx c_p^{(\text{ж})}$ и постоянна, это уравнение может быть проинтегрировано. В результате получим:

$$c_p^{(\text{ж})} \ln T + \frac{xr}{T} = \mathrm{const}. \qquad (6\text{-}85)$$

Из уравнения (6-84) далее следует, что при $c_x > 0$ $(\partial x/\partial T)_s < 0$, а при $c_x < 0$ $(\partial x/\partial T)_s > 0$.

Следовательно, адиабатическое охлаждение влажного пара в области, где теплоемкость c_x положительна, сопровождается испарением, а в области, где c_x отрицательна,— конденсацией пара.

Выражению для $(\partial x/\partial T)_s$ на основании (4-72) можно придать также следующую форму:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_s = -\frac{1}{v'' - v'}\left\{\frac{c_v^{(\text{дф})}}{T\frac{dp_s}{dT}} + (1-x)\left[\left(\frac{\partial v}{\partial}\right)_p^{(\text{ж})} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(\text{ж})} \frac{dp_s}{dT}\right] + x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(\text{г})} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^{(\text{г})} \frac{dp_s}{dT}\right]\right\}. \qquad (6\text{-}86)$$

Изменение давления при изоэнтропическом процессе определяется формулой Клапейрона — Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)_s = \frac{rx}{T(v - v')}.$$

Так как правая часть этого уравнения всегда положительна, то дифференциалы dp_s и dT должны иметь одинаковые знаки, т. е. умень-

шение давления сопровождается всегда охлаждением влажного пара, а повышение давления — нагреванием его.

Чтобы выяснить, как изменяется при изоэнтропическом процессе объем влажного пара, воспользуемся уравнением (4-57):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Для влажного пара, как и для других состояний вещества, $c_v > 0$, а производная $(dp/dT)_v = dp_s/dT$ повсюду положительна. Поэтому $(\partial T/\partial v)_s < 0$, т. е. дифференциалы dT и dv при изоэнтропическом процессе изменения состояния влажного пара имеют противоположные знаки.

Согласно (3-28) и (3-30) для влажного пара вследствие того, что $(\partial p/\partial v)_T = 0$,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2.$$

Так как изохорная теплоемкость влажного пара c_v есть положительная величина, то отсюда следует, что знаки дифференциалов dp и dv противоположны.

Таким образом, изоэнтропическое расширение влажного пара приводит к уменьшению давления и температуры, а изоэнтропическое сжатие влажного пара вызывает возрастание давления и температуры его.

Воспользовавшись уравнением (6-84), мы приходим к выводу, что изоэнтропическое расширение влажного пара сопровождается испарением жидкой фазы, если теплоемкость влажного пара c_x положительна, и конденсацией пара, если c_x отрицательна.

В частности, вблизи критической точки, где теплоемкость насыщенного пара c'' отрицательна, адиабатическое расширение насыщенного пара приводит к конденсации пара[1], а адиабатическое сжатие переводит насыщенный пар в перегретое состояние.

Адиабатическое расширение жидкости вследствие положительного знака теплоемкости жидкой фазы c' сопровождается всегда испарением жидкости.

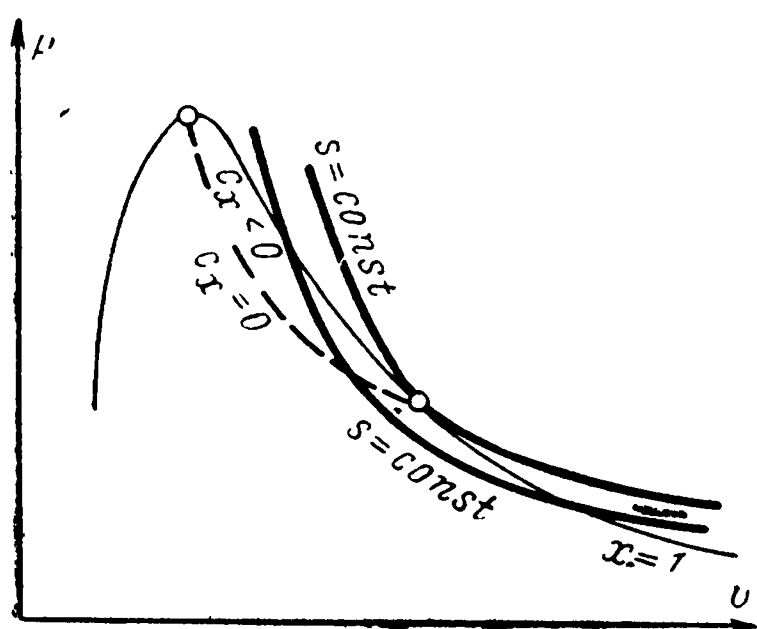


Рис. 6-40.

Из этого следует, что в той части области двухфазных состояний, где $c_x < 0$, изоэнтропы проходят более круто, чем линии постоянной сухости $x = \text{const}$, и, в частности, круче правой пограничной кривой (рис. 6-40), так что изоэнтропа, проведенная из области перегретого пара, может пересекать правую пограничную кривую. Там, где $c_x > 0$, наклон изоэнтроп меньше, чем у линии $x = \text{const}$ и правой пограничной кривой, и поэтому любая адиабата, начинающаяся в области перегретого пара, не пересекается с правой пограничной кривой и по мере увеличения объема все более удаляется от нее. В точке правой пограничной кривой, в которой теплоемкость насыщенного пара c'' обращается в нуль, изоэнтропа касается пограничной кривой. Изоэнтропа, проведенная из точки жидкого состояния вещества, по мере увеличения объема приближается к левой пограничной кривой, пересекается с ней и затем удаляется от нее в область двухфазного состояния вещества.

[1] Этим свойством паров в соответствии со сказанным в § 6-5 объясняется, почему при адиабатическом расширении насыщенного пара может образоваться пересыщенный пар.

Изоэнтальпический процесс $(1-x)i'+xi''=\text{const}$.

Из термодинамического тождества и уравнения (6-72) следует, что

$$di = c_x dT + r\,dx + v\,dp.$$

Подставив в выражение для di значение dp из формулы Клапейрона— Клаузиуса и c_x из уравнения (6-71) и имея в виду, что для изоэнтальпического процесса $di=0$, найдем:

$$\left[c' + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right) + \frac{xvr}{T(v-v')}\right] dT + r\,dx = 0. \qquad (6\text{-}87)$$

Это выражение представляет собой искомое уравнение изоэнтальпического изменения состояния влажного пара.

При не очень больших давлениях и не очень малых значениях x, когда $c' \approx c_p^{(ж)}$ и постоянна, а $v-v' \approx v$, уравнение (6-87) приводится к интегрируемому виду:

$$c_p^{(ж)} dT + d(xr) = 0,$$

откуда следует:

$$c_p^{(ж)} T + xr = \text{const}. \qquad (6\text{-}88)$$

Из уравнения (6-87) видно, что вблизи левой ветви пограничной кривой (т. е. при $x \approx 0$ и $c_x > 0$) $(\partial x/\partial T)_i < 0$. Вблизи правой пограничной кривой (т. е. при $x \approx 1$) при невысоких давлениях согласно (6-88) $(\partial x/\partial T)_i < 0$, а при сравнительно высоких давлениях, когда $c'' < 0$ и по абсолютной величине значительна, согласно (6-87) $(\partial x/\partial T)_i > 0$, т. е. вдоль линии $i=\text{const}$ производная $(\partial x/\partial T)_i$ меняет свой знак.

Уравнение для $(\partial x/\partial T)_i$ на основании термодинамического соотношения (4-75) может быть представлено также в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_i = -\frac{1}{v''-v'}\left\{(1-x)\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)} \frac{dp_s}{dT}\right] + x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(г)} \frac{dp_s}{dT}\right] + \frac{c_v^{(дф)} + v\dfrac{dp_s}{dT}}{T\dfrac{dp_s}{dT}}\right\}. \qquad (6\text{-}89)$$

6-9. СВОЙСТВА ГАЗОВ

В настоящем параграфе рассматриваются свойства вещества в состояниях, описываемых в p—v- и T—s-диаграммах точками, лежащими при $T<T_к$ справа от пограничной кривой, а при $T>T_к$ выше критической точки. В этой области вещество находится в виде однородной фазы, способной занимать весь предоставленный объем; в последующем все эти состояния будут называться газом (а при температурах ниже критической также перегретым паром).

ЗАКРИТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ

Точки, лежащие на диаграмме p—v (или T—s) выше критической точки, описывают состояния вещества, которые называются закритическими или сверхкритическими. Экспериментальное изучение свойств различных веществ при высоких давлениях и температурах, в особенности водяного пара, предпринятое в последние годы значительно расширило наши сведения о термодинамических свойствах веществ в этой важной области.

Было, в частности, установлено, что в сверхкритической области максимумы кривых $c_p(p, T)=\text{const}$ (каждая из этих кривых может быть названа линией постоянной теплоемкости) лежат на линии, которая по крайней мере вблизи критической точки является прямой (рис. 6-41).

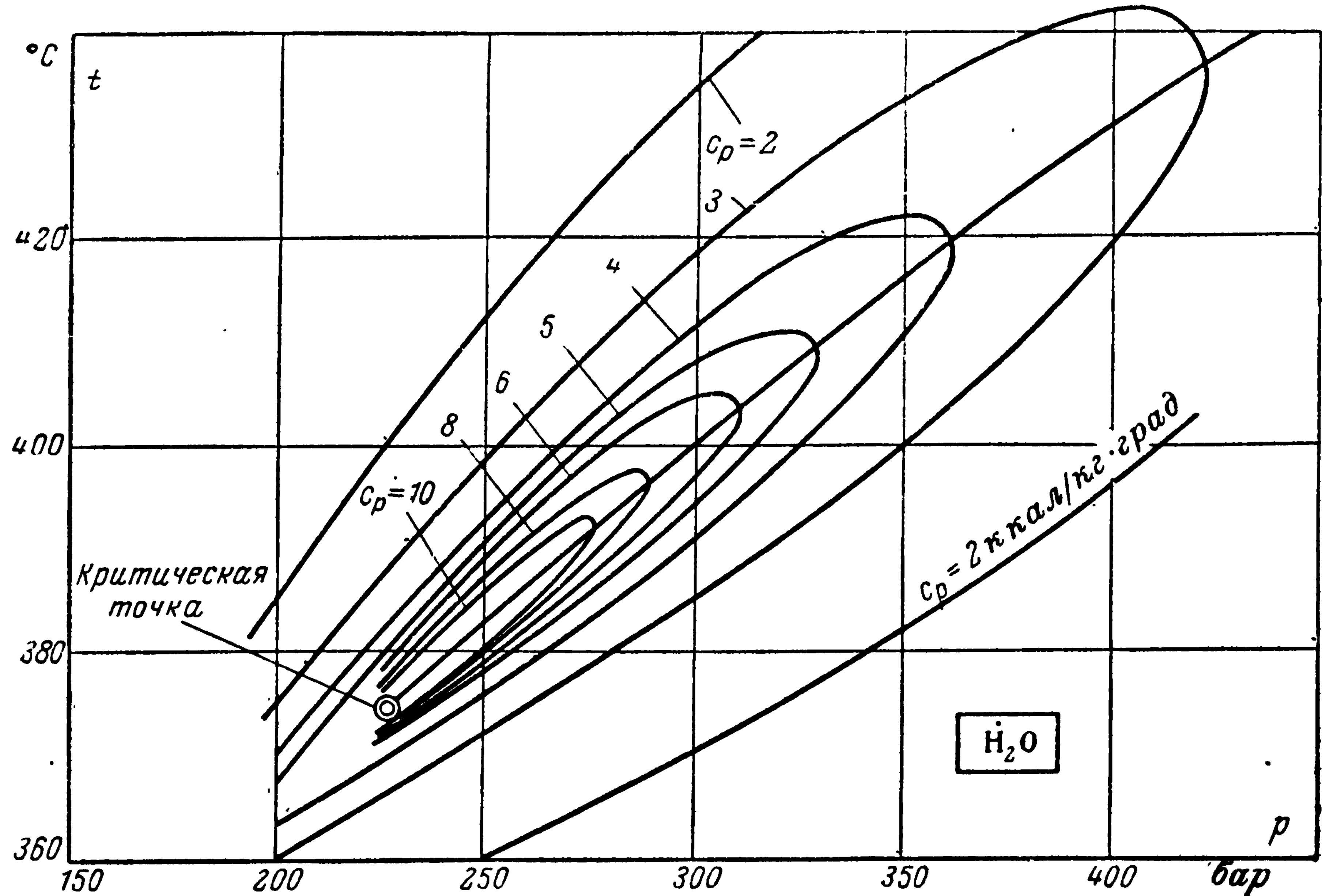


Рис. 6-41.

Так как на кривой $c_p(p, T)=\text{const}$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}+\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p=0,$$

а в точке максимума этой кривой $dp/dT=0$, то в этой точке должна обращаться в нуль и производная $(\partial c_p/\partial T)_p$. Таким образом, во всех точках линии, проходящей через максимумы кривых постоянной теплоемкости $c_p(p, T)$, в том числе и в критической точке $(\partial c_p/\partial T)_p=0$.

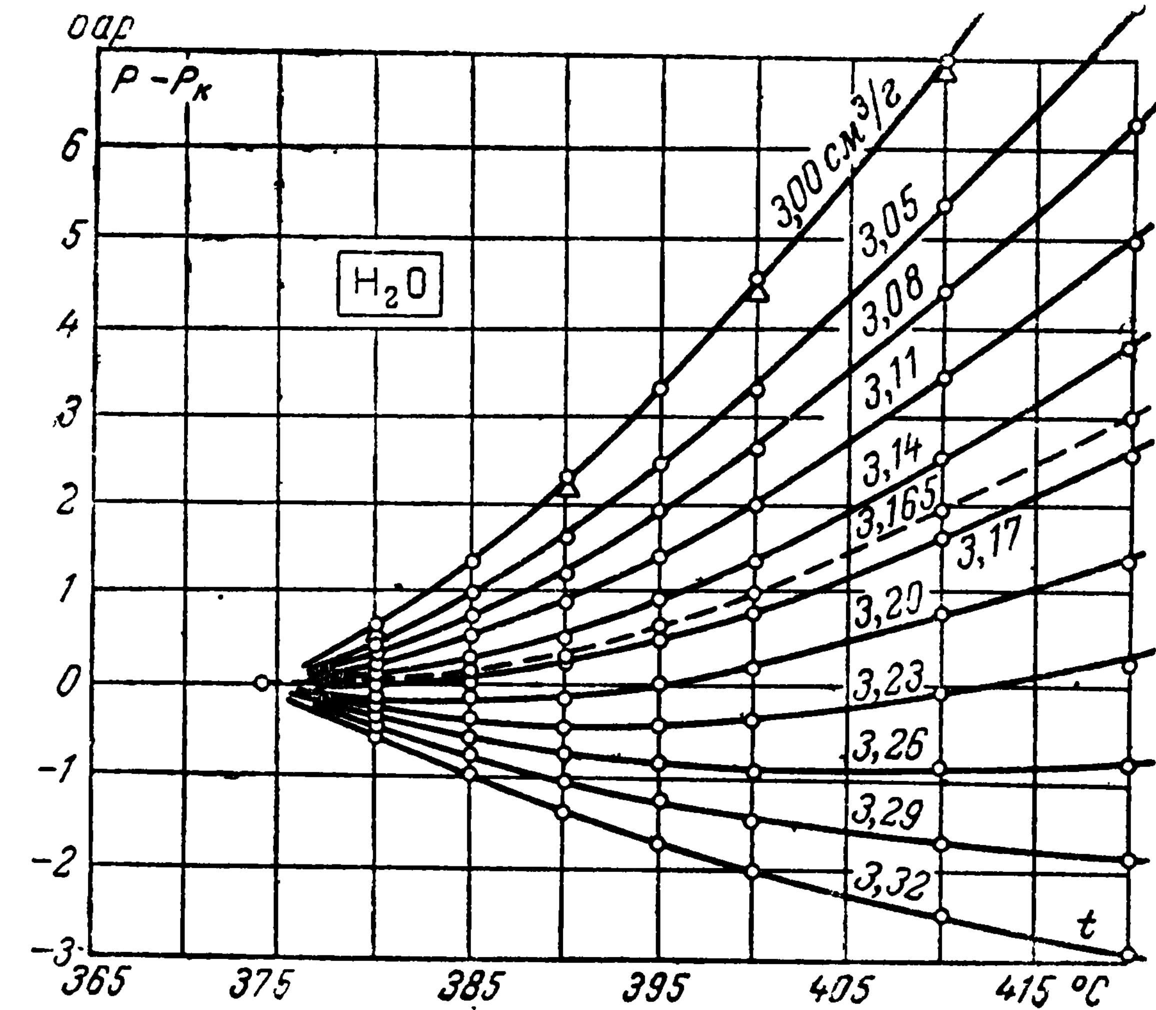


Рис. 6-42.

Из условия $(\partial c_p/\partial T)_p=0$ следует, что линия, проведенная через максимумы кривых постоянной теплоемкости c_p, представляет собой геометрическое место точек максимума изобар теплоемкости c_p. Но линия, соединяющая точки максимума кривых постоянной теплоемкости c_p, представляет собой вблизи критической точки, как показывает опыт, прямую. Следовательно и точки максимума изобар теплоемкости c_p лежат в этой области на прямой линии; уравнение этой линии для воды по данным опыта для давлений не более 300 *бар* имеет вид:

$$T = T_к + 0{,}348(p - p_к).$$

Интересно отметить, что у воды значение удельного объема в точках прямой, проходящей через максимумы изобар c_p, незначительно отличается от критического объема, однако с ростом давления объем становится заметно меньше $v_к$.

На рис. 6-42 показан ход изохор водяного пара при различных давлениях и температурах, по данным опытов последнего времени. Пунктиром отмечена критическая изохора; как видно из рисунка, критическая изохора не является прямой линией, хотя вблизи критической точки она мало отличается от прямой. Изохоры при $v > v_{кр}$ имеют заметную точку перегиба; в этой точке производная $(\partial^2 p/\partial T^2)_v$ обращается в нуль. По-видимому, с увеличением v точка перегиба смещается в область более высоких температур. Что касается критической изохоры, то, по-видимому, и она имеет точку перегиба, лежащую несколько правее критической точки.

Уравнение критической изохоры может быть найдено из разложения давления в ряд по степеням $T - T_к$ и $v - v_к$. Положив в этом ряду $v = v_к$, получим следующее уравнение для критической изохоры при не очень больших разностях $T - T_к$:

$$p = p_к + \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_v (T - T_к) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_k^2}\right)_v (T - T_к)^2.$$

Перегретый или ненасыщенный пар имеет при давлении p температуру T, большую, чем температура насыщения при этом давлении; разность температур $T - T_s$ называется **степенью перегрева пара**.

Удельные внутренняя энергия, энтальпия и энтропия перегретого пара соответственно равны:

$$\left.\begin{aligned} u &= u''(p) + \int_{T_s,\,p}^{T,\,p} c_p dT - p(v - v''); \\ i &= i''(p) + \int_{T_s,\,p}^{T,\,p} c_p dT; \\ s &= s''(p) + \int_{T_s,\,p}^{T,\,p} \frac{c_p}{T} dT \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}90)$$

6-10. СВОЙСТВА ПАРОВ ВОДЫ

Вода является основным рабочим веществом современной теплоэнергетики. Главнейшие теплофизические свойства воды приводятся в табл. 6-6.

Энтальпию и энтропию воды, находящейся в состоянии, соответствующем тройной точке, принимают равными нулю. Удельная внутренняя энергия в этой точке составит соответственно $u'_0 = i'_0 - p_0 v_0 = -0{,}0015$ *ккал/кг*, откуда следует, что приближенно $u'_0 \approx 0$.

Зависимость давления p_s насыщенного водяного пара от температуры изображена на рис. 6-43.

Зависимость удельного объема v'' и плотности ρ'' насыщенного водяного пара от давления показана на рис. 6-44.

Зависимость теплоты парообразования воды от температуры графически изображена на рис. 6-45.

Энтальпии воды на кривой насыщения и сухого насыщенного водяного пара при разных давлениях представлены на рис. 6-46.

Таблица 6-6

Свойства воды

Свойство	Численное значение
Молекулярная масса	18,016
Точка замерзания, °С (при 760 *мм рт. ст.*)	0
Плотность при температуре замерзания, *кг/м³*:	
льда	915,9
воды	999,82
насыщенного пара	0,00485
Плотность при 20°С при нормальном давлении, *кг/м³*:	
воды	998
насыщенного пара	0,0173
Теплота плавления при нормальном давлении, *ккал/кг*	79,6
Тройная точка:	
давление, *бар*	0,00611
температура, °С	0,01
теплота сублимации, *ккал/кг*	675,5
Температура наибольшей плотности при давлении 0,981 *бар*, °С	3,98
Вязкость, *н·сек/м²*:	
воды при 20°С	$1,009 \cdot 10^{-3}$
водяного пара при 10°С	$127 \cdot 10^{-7}$
Поверхностное натяжение воды при 20°С, *дин/см*	72,75
Теплопроводность, *ккал/м·ч·град*:	
воды при 20°С	0,50484
водяного пара при 100°С	0,01867
Давление насыщенного пара при 20°С, *мм рт. ст.*	17,535
Удельная теплоемкость воды при 20°С, *ккал/кг*	1,000
Точка кипения (при нормальном давлении), °С	100
Теплота парообразования в точке кипения, *ккал/кг*	539,4
Критическая точка:	
критическая температура, °С	374,15
критическая плотность, *кг/м³*	От 306,7 до 322,5
критическое давление, *бар*	221,3
Производная $\frac{dp_s}{dT_к}$ *бар/град*	2,675
» $\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}$, $\frac{н}{м^5 \cdot град}$	$0,43 \cdot 10^2$

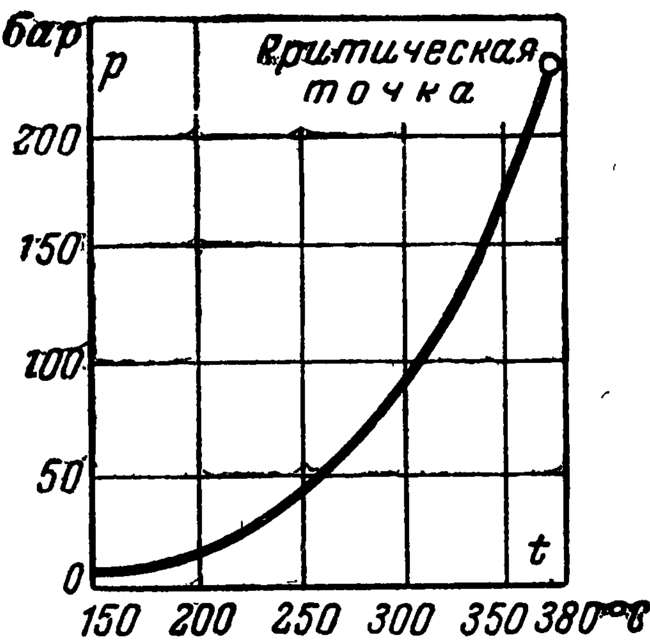


Рис. 6-43.

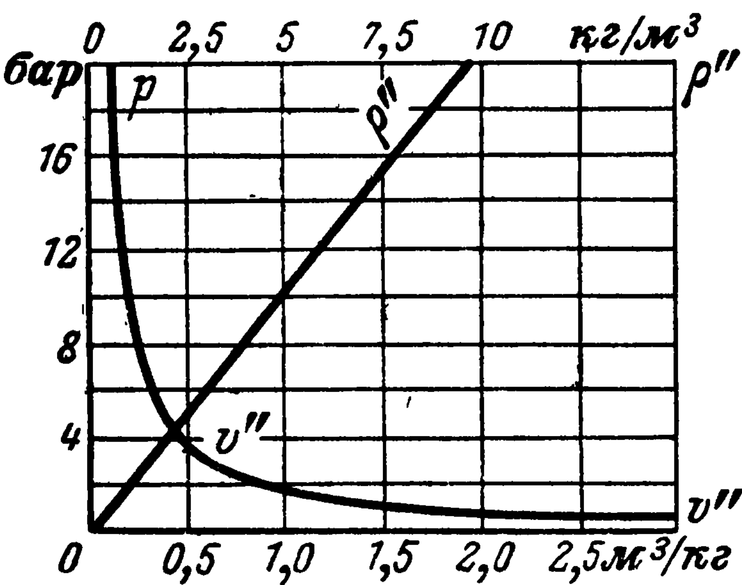


Рис 6-44.

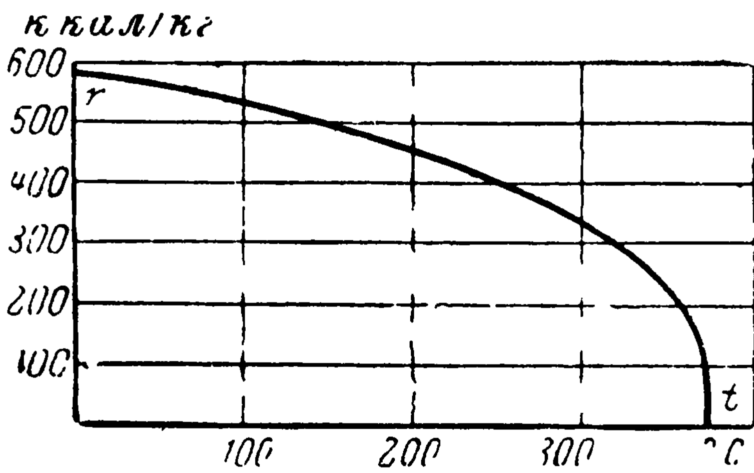


Рис 6-45.

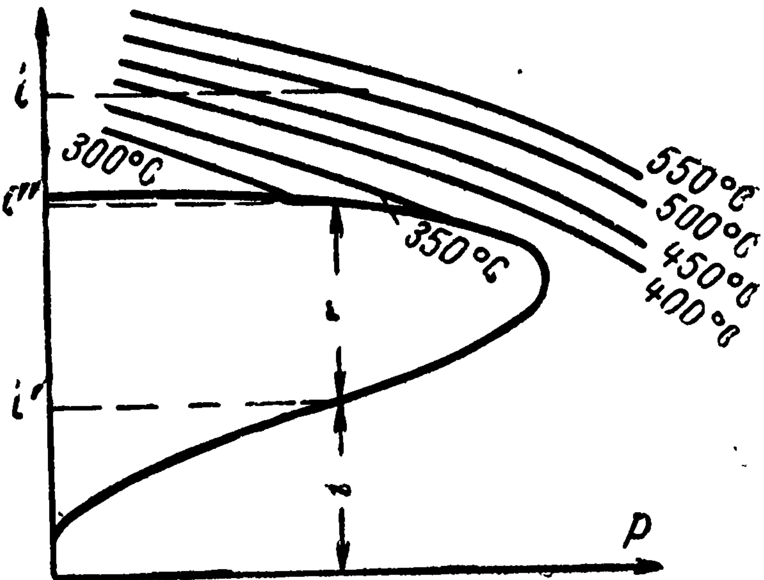


Рис. 6-46.

Значения теплоемкости c_p перегретого и насыщенного водяного пара при разных давлениях и температурах представлены на рис. 6-47.

Показатель адиабаты влажного водяного пара может вычисляться по уравнению (6-78). Так как в случае водяного пара величина $\frac{RT^2}{r^2}\left(c_p^{(ж)}+\frac{dr}{dT}\right)$ мала (она составляет всего около 0,02), то, пренебрегая ею, получим из уравнения (6-79) следующую простую формулу для вычисления

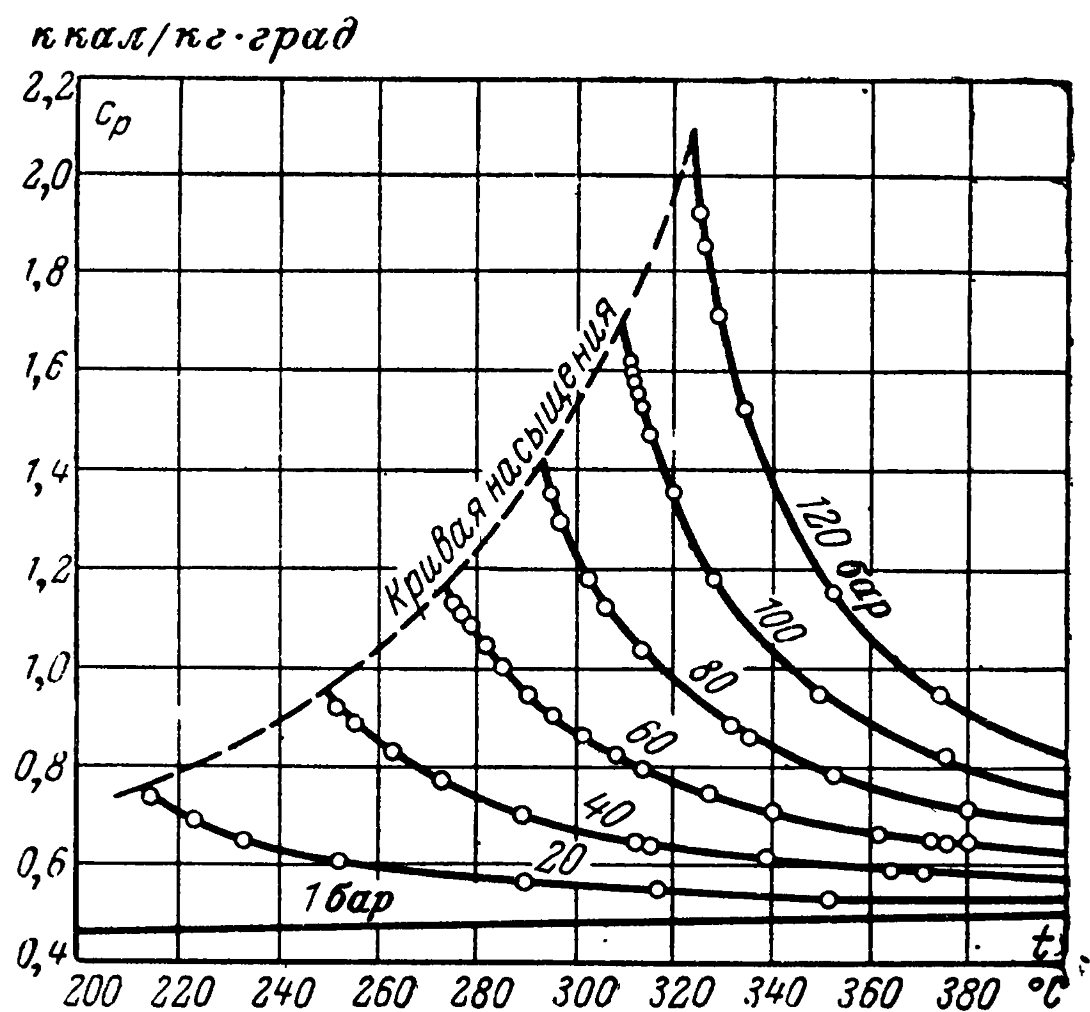


Рис. 6-47.

показателя адиабаты насыщенного водяного пара при сравнительно невысоких давлениях:

$$k=\frac{1}{1-\frac{2RT}{r}}. \qquad (6\text{-}91)$$

В табл. 6-7 приведены значения k, вычисленные по формуле (6-91) и по экспериментальным данным о скорости звука на кривой насыщения.

Таблица 6-7

Показатель адиабаты k на кривой насыщения воды (со стороны двухфазной области)

Температура t, °C	По формуле (6-91)	По экспериментальным данным
50	1,15	1,15
100	1,18	1,19
150	1,24	1,24

Как следует из табл. 6-8, при температурах от 100 до 150° С формула (6-91) достаточно хорошо согласуется с опытом.

Зависимость между параметрами p, v, T перегретого водяного пара при не очень высоких давлениях определяется уравнением Молье:

$$v=461\frac{T}{p}-\frac{1,45}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3,2}}-\frac{0,59\cdot10^{-4}p}{\left(\frac{T}{100}\right)^{13,5}} \qquad (6\text{-}92)$$

или уравнением Вукаловича — Новикова:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT\left(1-\frac{C'}{vT^{\frac{3+2m}{2}}}\right). \qquad (6\text{-}93)$$

В этих уравнениях давление p следует подставлять в $н/м^2$, удельный объем v — в $м^3/кг$. Значения констант в уравнении (6-93) таковы: $R=8\,314/\mu_{H_2O}$, $дж/кг \cdot град$; $a=620$ $н \cdot м^4/кг^2$; $b=0{,}0009$ $м^3/кг$; $C'=$ $=405\,000$ $м^3 \cdot {}^\circ К/кг$; $m=1{,}968$.

Последнее уравнение путем введения нескольких дополнительных членов может быть распространено и на область больших давлений; оно является одним из наиболее точных из известных в настоящее время уравнений состояний водяного пара.

Уравнение состояния водяного пара Вукаловича — Новикова получено на основе развитой авторами теории ассоциации реальных газов, сущность которой заключается в следующем.

Так как максимальное значение потенциальной энергии притяжения двух молекул[1] u_0 примерно равно $-kT_к$, то при сравнительно низких температурах, меньших $T_к$, когда энергия притяжения молекул в общем превышает энергию теплового движения, отдельные молекулы газа могут под действием сил взаимного притяжения объединяться в группы или комплексы, состоящие из нескольких молекул. Так, например, при столкновении трех молекул может образоваться группа из двух молекул и т. д.

Поскольку энергия связи молекул в подобной группе больше средней кинетической энергии относительно движения молекул, то образовавшиеся в результате ассоциации группы будут сравнительно устойчивы и могут с достаточным основанием рассматриваться как независимые физические частицы, эквивалентные в кинетическом отношении свободным или одиночным молекулам.

Число различных групп может быть определено из рассмотрения равновесия между «реакциями» образования и распада этих групп.

Рассматривая реальный газ как совокупность свободных (т. е. одиночных) молекул и ассоциированных групп или комплексов, находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом, можно, воспользовавшись законами газовых смесей, составляющие которых взаимодействуют друг с другом подобно химическим реагентам, получить уравнение состояния реальных газов в виде

$$pv=kT\Sigma N_j.$$

$N_1, N_2, \ldots, N_j$ — числа соответственно одиночных молекул и групп, состоящих из двух, трех и более молекул, определяются из следующих уравнений:

$$\frac{N_1^2}{N_2}=Ce^{\frac{u_2}{kT}}T^{\frac{2c_v-c_{v_2}}{k}}(v-b);$$

. . . .

$$\frac{N_1^l}{N_l}=C^{l-1}e^{\frac{u_l}{kT}}T^{\frac{lc_v-c_{v,l}}{k}}(v-b)^{l-1}.$$

Здесь k — константа Больцмана; u_l — энергия связи молекулы в группе, состоящей из l молекул, равная αu_0, причем $u_0=-\beta kT_к$.

[1] Максимальная энергия притяжения равна абсолютному значению потенциальной энергии взаимодействия двух молекул (рис. 6-8) в точке минимума кривой.

Коэффициент β вообще незначительно меньше единицы; приближенно можно считать $\beta=1$. Коэффициент α зависит от числа молекул в группе или комплексе: при $l=2$ $\alpha=1$, при $l=3$ $\alpha=2$; при бо́льших значениях равняется половине числа соседних молекул, окружающих молекулу в жидкой фазе данного вещества (группа большого размера представляет собой капельку жидкости и поэтому должна иметь такую же структуру, как и жидкость). Так, например, в случае плотно упаковочной структуры, которая имеет место у воды при сравнительно высоких температурах, $\alpha=6$; при обыкновенных температурах вода имеет кварцеобразную структуру, для которой $\alpha=8$.

При образовании комплекса из одиночных молекул эти последние могут утрачивать («терять») частично или полностью возможность вращательного движения (например, при образовании двойных молекул водяного пара теряются в среднем две степени свободы, т. е. $\delta^{\text{вр}}_{\text{потер}}=2$, а в случае более сложных молекул — все три степени свободы).

Поэтому отнесенная к одному комплексу теплоемкость будет меньше, чем для одиночной молекулы, и соответственно равна:

$$c_{v,2}=2c_v-\frac{3+2\delta^{\text{вр}}_{\text{потер}}}{2}k;$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$c_{v,\,l}=lc_v-\frac{3(l-1)+l\delta^{\text{вр}}_{\text{потер}}}{2}k.$$

Если ограничиться учетом образования только двойных молекул, то из предыдущих уравнений легко получить приведенное ранее уравнение состояния водяного пара (6-93).

Теория ассоциации реальных газов объясняет механизм процесса конденсации насыщенного пара. Явление конденсации согласно этой теории состоит в преимущественном образовании комплексов больших размеров (капель жидкости), начинающемся, как только удельный объем пара достигнет значения v'', равного удельному объему насыщенного пара.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

7-1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Непрерывное течение газа рассматривается в термодинамике как внутренне равновесный процесс, при котором каждая из макроскопических частей движущегося газа находится в термодинамическом равновесии и имеет вполне определенные значения параметров состояния, непрерывным образом изменяющиеся во времени и пространстве.

В некоторых случаях течение газа носит разрывный характер; при этом в отдельных точках или областях потока возникают разрывы непрерывности или скачки в значениях скорости и термодинамических параметров.

Описание течения, или, другими словами, решение задачи о поведении движущегося газа, заключается в определении скорости течения и двух каких-либо термодинамических величин движущегося газа как функции пространственных координат; все другие характеристики движения могут быть вычислены по известным значениям этих трех величин.

ТЕЧЕНИЕ В ОТСУТСТВИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Рассмотрим теплоизолированное течение сплошной среды (т. е. газа или жидкости), не обладающей вязкостью и теплопроводностью. При таком течении в потоке отсутствуют силы трения и не происходит обмена теплом между отдельными частями движущейся среды и между средой и ограничивающими поток твердыми стенками (при этом считается, что внутренних источников тепла в потоке нет). Кроме этого, примем для упрощения, что на текущую среду не действуют массовые силы, в частности сила тяжести.

При течении невязкого и невесомого вещества трение отсутствует и в потоке действуют только силы давления. На элемент ΔV движущейся среды со стороны окружающих ее частей действует сила $\vec{P}$, равная произведению градиента давления на ΔV, взятому со знаком «минус», т. е.

$$\vec{P} = -\operatorname{grad} p \Delta V.$$

Поэтому уравнение движения элемента объема ΔV среды будет иметь вид:

$$\rho \frac{d\vec{w}}{d\tau} = -\operatorname{grad} p. \tag{7-1}$$

Здесь ρ есть плотность среды, $\vec{w}$ — вектор скорости движения среды в данной точке, $d\vec{w}/d\tau$—полное ускорение, определяющее изменение скорости рассматриваемого элемента среды при его перемещении в пространстве, равное:

$$\frac{d\vec{w}}{d\tau} = \frac{\partial \vec{w}}{\partial \tau} + (\vec{w}\nabla)\,\vec{w}.$$

Вектор $\partial\vec{w}/\partial\tau$ называется *локальным* ускорением, т. е. ускорением в какой-либо зафиксированной точке, а вектор $(\vec{w}\nabla)\vec{w}$ — *конвективным* ускорением, характеризующим изменение скорости при перетекании среды от точки к точке; компоненты последнего равны $\sum w_{xj} \frac{\partial w_x}{\partial x_j}$; $\sum w_{xj} \frac{\partial w_y}{\partial x_j}$; $\sum w_{xj} \frac{\partial w_z}{\partial x_j}$, где $x_1 = x$; $x_2 = y$; $x_3 = z$. Уравнение (7-1) называется уравнением *Эйлера*; оно относится к движению невязкой жидкости.

В проекциях на оси координат уравнение Эйлера имеет следующий вид:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x};\\
&\frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y};\\
&\frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z}.
\end{aligned}\right\} \tag{7-3}$$

Следующим важным уравнением течения является *уравнение неразрывности*, выражающее собой закон сохранения вещества при течении.

Уравнение неразрывности имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\rho\vec{w}) = 0 \tag{7-4}$$

или в проекциях на координатные оси

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} = 0. \tag{7-5}$$

Если среда несжимаема, т. е. $\rho=\text{const}$, уравнение неразрывности принимает простой вид:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x}+\frac{\partial w_y}{\partial y}+\frac{\partial w_z}{\partial z}=0. \tag{7-6}$$

Следующим уравнением, используемым при анализе течения, является термодинамическое тождество

$$T\,dS=di-\frac{dp}{\rho}, \tag{7-7}$$

из которого следует, что течение в отсутствие вязкости и теплопроводности характеризуется условием $dS=0$, т. е. является изоэнтропическим.

Последними уравнениями являются уравнение состояния движущегося тела

$$p=p(\rho,\ T) \tag{7-8}$$

и уравнение для энтальпии тела (или его энтропии)

$$i=i(\rho,\ T). \tag{7-9}$$

Выведем теперь некоторые важные следствия основных уравнений, относящиеся к стационарному движению.

При стационарном движении частные производные по времени от всех величин, входящих в уравнения движения, обращаются в нуль и выпадают из уравнений движения. Следовательно, стационарное течение есть такое, когда в каждой точке пространства, занятого движущейся средой, скорость течения остается постоянной по времени.

Линии, касательные к которым указывают направление вектора скорости в точке касания, называются линиями тока. В стационарном потоке линии тока неизменны во времени и совпадают с траекториями движения частиц среды.

Предположим далее, что все линии тока представляют собой прямые, параллельные оси Oz, причем скорость течения в перпендикулярной к линиям тока плоскости повсюду одинакова, т. е. $w=w_z(z)$; такое течение представляет собой одно из видов плоскопараллельного течения.

При стационарном плоскопараллельном течении компоненты скорости среды равняются: $w_x=0$; $w_y=0$; $w_z=w(z)$.

Уравнение Эйлера и уравнение неразрывности для стационарного плоскопараллельного течения имеют вид:

$$w\frac{dw}{dz}=-\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dz} \tag{7-10}$$

и

$$\frac{d(\rho w)}{dz}=0.$$

Второе из этих уравнений можно переписать еще и так:

$$\frac{1}{w}\frac{dw}{dz}-\frac{1}{v}\frac{dv}{dz}=0. \tag{7-11}$$

Из уравнения (7-7) следует (если учитывать, что рассматриваемое движение является изоэнтропическим):

$$\frac{1}{\rho}dp=di.$$

Подставив значение $1/\rho$ в уравнение (7-10), получим после очевидных преобразований:

$$\frac{d}{dz}\left(i+\frac{w^2}{2}\right)=0$$

или

$$i+\frac{w^2}{2}=\text{const}. \tag{7-12}$$

Если движущаяся среда несжимаема, то уравнение (7-10) приводится к виду

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{p}{\rho}+\frac{w^2}{2}\right)=0,$$

откуда следует, что

$$\frac{p}{\rho}+\frac{w^2}{2}=\text{const}. \qquad (7\text{-}13)$$

Уравнение (7-13) называется **уравнением Бернулли** для несжимаемой и невязкой жидкости.

Уравнение (7-12) имеет силу и при более сложных движениях, а не только при плоскопараллельном течении; при этом, однако, значение константы будет в общем случае различно для разных линий тока.

Уравнение (7-12) ранее, в гл. 1, было получено на основании первого начала термодинамики; следовательно, уравнение (7-12) выражает закон сохранения энергии при течении.

Сумму удельной энтальпии i и удельной кинетической энергии $w^2/2$ называют **энтальпией торможения** $i_{\text{тор}}$. Это название станет понятным, если учесть, что $i_{\text{тор}}$ представляет собой, как это ясно из уравнения (7-12), значение энтальпии заторможенного потока, т. е. при $w=0$. Согласно (7-12) энтальпия торможения на линии тока имеет неизменное значение.

Сопоставление уравнений (7-10) и (7-11) позволяет далее сделать вывод, что любую движущуюся среду, в частности газ, можно считать несжимаемой, если только скорость движения среды мала по сравнению со скоростью звука. Действительно, для того чтобы среду можно было считать несжимаемой, нужно, чтобы второй член уравнения неразрывности был мал по сравнению с первым, т. е. $dv/v \ll dw/w$ или $-d\rho/\rho \ll \ll dw/w$.

Рассмотрим течение идеального газа, пренебрегая влиянием трения (несмотря на то, что идеальный газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона, обладает вязкостью). В этом случае течение будет изоэнтропическим, и, следовательно, изменение плотности $d\rho$ будет связано с изменением давления dp общим соотношением (§ 5-5):

$$d\rho=\frac{\rho}{kp}\,dp,$$

где k — показатель адиабаты. Так как согласно уравнению (7-10) $\frac{1}{\rho}dp$ равняется $-w\,dw$, то, подставив значение

$$d\rho=-\frac{\rho^2}{kp}\,w\,dw$$

в первоначальное неравенство, получим:

$$\frac{\rho w}{kp}\ll\frac{1}{w}.$$

Величина kp/ρ представляет собой квадрат скорости распространения звука c^2 в данной среде. Поэтому неравенство принимает вид:

$$\frac{w^2}{c^2}\ll 1.$$

Таким образом, в уравнении неразрывности можно отбросить второй член и, следовательно, считать среду несжимаемой, если скорость течения w существенно меньше скорости звука c.

ТЕЧЕНИЕ ПРИ НАЛИЧИИ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛООБМЕНА

Если движущаяся среда является вязкой, то к силам давления, действующим в среде, добавляется еще сила вязкости, равная $\eta\Delta\vec{w}$, где η есть коэффициент вязкости.

Вектор силы вязкости $\eta\Delta\vec{w}$ имеет компоненты:

$$\eta\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}\right);$$

$$\eta\left(\frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 w_y}{\partial z^2}\right);$$

$$\eta\left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}\right).$$

Коэффициент вязкости η рассматривается как некоторая присущая данной среде константа.

В простейшем случае движения, характеризующемся линиями тока в виде прямых, параллельных оси Oz, скорость течения w будет зависеть не только от координаты z, но также и от координаты x. Поэтому уравнение стационарного движения этого типа будет иметь вид:

$$w\frac{dw}{dz}=-\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dz}+\frac{\eta}{\rho}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right). \tag{7-14}$$

Уравнение движения вязкой среды называется уравнением Навье-Стокса.

Граничными или краевыми условиями к уравнению (7-14) являются равенство нулю скорости движения среды на поверхности твердого тела (условие «прилипания») и распределение скоростей и каких-либо из двух термодинамических параметров на входе в рассматриваемый участок трубы или пластины, которую обтекает газ.

Уравнение неразрывности сохраняет свой прежний вид.

Течение при наличии вязкости и теплообмена не является изоэнтропическим. Поскольку течение рассматривается как внутренне равновесный процесс, то изменение энтропии будет полностью определяться действием сил вязкости (т. е. диссипацией энергии движения) и теплопроводности. В случае двухмерного стационарного движения несжимаемой жидкости уравнение для приращения энтропии имеет вид:

$$\rho T\vec{w}\,\mathrm{grad}\,s=\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)+\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}+\frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2.$$

Первый член правой части представляет собой тепло, получаемое единицей массы движущейся жидкости посредством теплопроводности, а второй член — отнесенную к единице массы энергию, превращенную из-за действия сил вязкости в тепло, т. е. тепло трения.

Если давление в движущейся среде изменяется незначительно, то $T\,ds$ можно принять равным $c_p dT$, а величину $T\vec{w}\,\mathrm{grad}\,s$ при условии, что теплоемкость c_p есть константа, считать равной $c_p\vec{w}\,\mathrm{grad}\,T$. В результате получится следующее уравнение:

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x}+w_z\frac{\partial T}{\partial z}=a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)+\frac{\nu}{2c_p}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}+\frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2, \tag{7-15}$$

называемое общим уравнением переноса тепла.

Здесь через a обозначен коэффициент температуропроводности среды, равный отношению коэффициента теплопроводности λ к ρc_p, а через ν — кинематическая вязкость, равная η/ρ.

Если в среде, кроме того, имеются внутренние источники тепла, то в правую часть уравнения (7-15) войдет величина $q_V/\rho c_p$, где q_V есть количество тепла, выделяемое внутренними источниками тепла в единице объема за единицу времени.

Уравнения движения и переноса тепла для вязкой жидкости могут быть приведены к безразмерному виду. Для этого достаточно ввести безразмерные переменные X, Y, Z, W_x, W_y, W_z, Θ, Π, определяемые условиями:

$$X=\frac{x}{l_0};\ Y=\frac{y}{l_0};\ Z=\frac{z}{l_0};$$

$$W_x=\frac{w_x}{w_0};\ W_y=\frac{w_y}{w_0};\ W_z=\frac{w_z}{w_0};\ W=\frac{w}{w_0};$$

$$\Theta=\frac{\vartheta}{\vartheta_0}=\frac{T-T_0}{T_1-T_0};\ \Pi=\frac{p}{p_0}.$$

Здесь l_0 есть характерный для данных условий движения геометрический размер, например диаметр цилиндрического канала; w_0 — характерная скорость, например скорость вдали от стенок канала или на входе в него; $T_1—T_0=\vartheta_0$ — характерная разность температур, например разность температуры стенок канала и температуры движущейся среды вдали от стенок или на входе в канал; p_0 — давление на входе в канал.

После подстановки этих новых переменных в уравнение (7-14) и умножения каждого члена на $l_0^2/(\nu w_0)$ получим:

$$\frac{w_0 l_0}{\nu} W\frac{dW}{dZ}=-\frac{l_0 p_0}{\rho\nu w_0}\frac{d\Pi}{dZ}+\left(\frac{\partial^2 W}{dZ^2}+\frac{\partial^2 W}{dX^2}\right).$$

Так как

$$\frac{l_0 p_0}{\rho\nu w_0}\frac{d\Pi}{dZ}=\frac{d}{dZ}\left(\frac{p_0\Pi}{\rho w_0^2}\frac{w_0 l_0}{\nu}\right),$$

окончательно можно записать:

$$\frac{w_0 l_0}{\nu} W\frac{dW}{dZ}=-\frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{p_0\Pi}{\rho w_0^2}\frac{w_0 l_0}{\nu}\right)+\left(\frac{\partial^2 W}{\partial Z^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial X^2}\right). \quad (7\text{-}16)$$

Уравнение (7-15) преобразуется к безразмерному виду аналогичным путем. При этом вторым членом правой части, учитывающим тепло трения, можно пренебречь, так как при умеренных скоростях он очень мал по сравнению с первым членом. Принимая это во внимание, после подстановки безразмерных величин и несложных искусственных преобразований получаем:

$$\frac{w_0 l_0}{a}\left(W_x\frac{\partial\Theta}{\partial X}+W_z\frac{\partial\Theta}{\partial Z}\right)=\frac{\partial^2\Theta}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial Z^2}. \quad (7\text{-}17)$$

В уравнениях (7-16) и (7-17) комплексы $\frac{w_0 l_0}{\nu}$, $\frac{w_0 l_0}{a}$ и $\frac{p_0}{\rho w_0^2}$ являются безразмерными величинами. Они называются соответственно числом (критерием) Рейнольдса (Re), числом Пекле (Pe) и числом Эйлера (Eu). Уравнения (7-16) и (7-17) могут быть переписаны при помощи этих обозначений:

$$\mathrm{Re}\, W\frac{dW}{dZ}=-\frac{\partial}{dZ}[\Pi\,\mathrm{Eu}\,\mathrm{Re}]+\left[\frac{\partial^2 W}{\partial Z^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial X^2}\right]; \quad (7\text{-}16')$$

$$\mathrm{Pe}\left[W_x\frac{\partial\Theta}{\partial X}+W_z\frac{\partial\Theta}{\partial Z}\right]=\frac{\partial^2\Theta}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial Z^2}. \quad (7\text{-}17')$$

Отношение чисел Пекле и Рейнольдса называют числом Прандтля:

$$\frac{\nu}{a}=\mathrm{Pr}.$$

Из полученных уравнений (7-16) и (7-17) видно, что если число Рейнольдса велико (а при больших числах Рейнольдса будет велико и число Пекле, поскольку число Прандтля для газов составляет величину

порядка единицы или меньше и только для очень вязких жидкостей достигает нескольких сотен или даже тысяч), то членом, учитывающим в уравнении движения влияние вязкости, и членом, учитывающим теплопроводность в уравнении переноса тепла, можно пренебречь. Это означает, что при больших числах Рейнольдса движение среды, несмотря на то, что ее вязкость и теплопроводность имеют конечное значение, не отличается от движения идеальной, т. е. невязкой и нетеплопроводящей среды. Поэтому в потоках, характеризующихся большими значениями числа Рейнольдса, можно пренебрегать влиянием вязкости и теплопроводности и рассматривать движущуюся среду как идеальную.

Такое пренебрежение влиянием вязкости и теплопроводности будет, однако, законно лишь на значительном удалении от ограничивающих поток твердых стенок. На поверхности твердой стенки скорость равняется нулю, а температура движущегося вещества равняется температуре стенки; поэтому вблизи твердой стенки будет иметь место сильное изменение скорости и температуры, а значит, содержащиеся в тех членах уравнений (7-16) и (7-17), которые учитывают влияние вязкости и теплопроводности, производные от скорости и температуры по нормали к стенке будут иметь значительную величину, а сами эти члены, несмотря на большие числа Рейнольдса, окажутся сравнимыми с другими членами уравнений и не могут быть отброшены. Области быстрых изменений скорости и температуры, в которых нельзя пренебрегать вязкостью и теплопроводностью, представляют собой узкие слои, прилегающие к стенке. Они называются соответственно *пограничным гидродинамическим* (*скоростным*) *слоем* и *пограничным тепловым слоем*. Понятие о пограничном гидродинамическом слое было впервые введено Д. И. Менделеевым и развито впоследствии Прандтлем. В общем случае толщина скоростного и теплового пограничных слоев не одинакова.

Таким образом, при больших числах Рейнольдса поток можно условно разделить на две части. В первой, основной части потока (называемой также ядром потока) можно не учитывать влияние вязкости и теплопроводности и рассматривать его как поток идеальной среды. Во второй части, т. е. в пограничном слое, наоборот, обязательно нужно принимать во внимание действие вязкости и теплопроводности.

Описание движения среды в пограничном слое представляет собой более простую задачу по сравнению с точным решением основных уравнений движения вязкой и теплопроводящей среды; это собственно и объясняет целесообразность введения понятия пограничного слоя. Из анализа движения в пограничном слое можно получить ряд зависимостей (со степенью приближения, характерной для пограничного слоя) для сопротивления движению со стороны твердых стенок, теплообмена между жидкостью и стенками и т. п.

Все сказанное относилось к движению при больших числах Рейнольдса (порядка нескольких тысяч), когда движение жидкостей и газов является *турбулентным*. Следовательно, все сделанные выше выводы имеют силу для турбулентных течений.

ЗАКОНЫ ПОДОБИЯ

Из уравнения стационарного движения вязкой жидкости в безразмерной форме (7-16) видно, что при двух различных течениях одного и того же типа безразмерные скорости $\vec{W}=\vec{w}/w_0$ являются одинаковыми функциями безразмерных координат $X_j=x_j/l_0$, если только числа Рейнольдса для этих течений имеют равное значение. Другими словами, течения одного и того же типа с одинаковыми значениями числа Рейнольдса подобны, т. е. могут быть получены одно из другого простым изменением масштаба измерения координат и скоростей. Этот вывод

составляет содержание закона подобия механического движения.

Из закона подобия следует, что отношение давления p к величине ρw_0^2, т. е. произведение ПEu, есть для данной точки потока функция безразмерных координат $X_j = x_j/l_0$ и числа Рейнольдса Re. Равным образом действующая в потоке сила сопротивления движению равняется произведению величины $\rho w_0^2 l_0^2$ на функцию числа Рейнольдса:

$$F_\nu = \rho w_0^2 \, l_0^2 \, f_w(\mathrm{Re}). \qquad (7\text{-}18)$$

Силу сопротивления движения F_ν обычно представляют в виде произведения коэффициента сопротивления ξ на величину $\rho w_0^2 \, l_0^2$. Тогда на основании (7-18)

$$\xi = f_\nu(\mathrm{Re}).$$

Для теплообмена в потоке движущейся жидкости также имеет место закон подобия. Действительно, из уравнения (7-17) видно, что при стационарном движении данного типа безразмерная температура $\Theta = X = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}$ является (если учитывать, что $\vec{W}$ зависит от X и Re для всех движений данного типа одинаковым образом) одинаковой функцией координат $X_j = x_j/l_0$ и чисел Pe и Pr. Таким образом, процессы теплообмена в потоках жидкости одинакового типа подобны, если числа Рейнольдса и Прандтля одинаковы (закон теплового подобия).

Из этого следует, что коэффициент теплоотдачи от твердого тела, например от стенок, к жидкости, определяемый соотношением

$$\alpha = \frac{q}{T_1 - T_0}$$

(где $T_1 - T_0$ — характеристическая разность температур твердого тела и жидкости, q — плотность потока тепла через поверхность твердого тела, равная взятому со знаком минус произведению теплопроводности жидкости λ на производную от температуры по нормали к поверхности твердого тела на границе потока $q = -\lambda(dT/dn)$, будучи умножен на величину l_0/λ, представит собой одинаковую для всех потоков данного типа функцию чисел Рейнольдса и Прандтля. Безразмерный комплекс $\alpha l_0/\lambda$ называют числом Нуссельта (Nu); поэтому закон подобия для теплообмена математически может быть выражен следующим образом:

$$\mathrm{Nu} = f_q(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \qquad (7\text{-}19)$$

РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

Различают два режима течения вязкой жидкости — ламинарный и турбулентный.

Ламинарное течение характеризуется правильным движением вязкой жидкости, когда жидкость движется как бы слоями, обладающими различной скоростью.

Турбулентное движение жидкости имеет сложный, запутанный характер; скорость жидкости в каждой точке потока изменяется со временем нерегулярно и беспорядочно, т. е. как бы пульсирует вокруг некоторого среднего значения. Поэтому при описании турбулентного течения вводят понятия средней скорости движения и скорости пульсационных движений жидкости. В этом смысле турбулентное течение можно рассматривать как наложение на усредненное движение жидкости нерегулярного или «пульсационного» движения.

Ламинарный режим течения реализуется при сравнительно малых числах Рейнольдса, меньших некоторого критического значения называемого критическим числом Рейнольдса $\mathrm{Re}_{кр}$. При $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$ течение имеет турбулентный характер.

ТУРБУЛЕНТНОЕ ТЕЧЕНИЕ

Турбулентное течение газов обладает следующим важным свойством. Представим себе стационарное турбулентное течение газа по трубке, сечение которой медленно меняется по длине, а числа Рейнольдса весьма велики. В этом случае скорость, плотность и другие величины, характеризующие течение, будут практически одинаковы во всех точках одного и того же сечения трубы, перпендикулярного к ее оси, и лишь в очень тонком пристеночном слое будут претерпевать значительное изменение.

Поэтому с большой степенью приближения турбулентное течение газа по трубе можно рассматривать как одномерное движение.

Средние по сечению трубы значения скорости, плотности, давления, температуры и других величин, характеризующих течение, будут удовлетворять следующим уравнениям:

$$\frac{d}{dz}\left\{\Omega\left(\frac{\rho w^2}{2}+p\right)\right\}=-\frac{\xi\rho w^2}{2D}\Omega+p\frac{d\Omega}{dz}; \qquad (7\text{-}20)$$

$$i+\frac{w^2}{2}=q; \qquad (7\text{-}21)$$

$$\rho w\Omega=\mathrm{const}. \qquad (7\text{-}22)$$

Здесь $\Omega=\frac{\pi}{4}D^2$ есть поперечное сечение трубы, а D — диаметр трубы; ξ — коэффициент сопротивления трубы, а q — количество тепла, полученное единицей массы движущегося газа на длине трубы от ее начала до данного сечения благодаря теплообмену со стенками трубы.

Согласно формуле (7-18) коэффициент сопротивления трубы является функцией числа Рейнольдса, а q определяется разностью температур стенок трубы и текущего газа и коэффициентом теплоотдачи, зависящим согласно (7-19) от чисел Рейнольдса и Прандтля.

Уравнение движения (7-20) определяет скорость течения в каждом сечении трубы; оно выражает закон сохранения количества движения.

Уравнение (7-21) представляет собой баланс энергии в потоке газа; оно выражает закон сохранения энергии при течении.

Уравнение неразрывности (7-22) выражает закон сохранения количества вещества при течении.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПРИ ТЕЧЕНИИ ГАЗА ПО ТРУБЕ

Рассмотрим стационарное, или установившееся, непрерывное течение газа по трубе. В наиболее общем случае, когда течение сопровождается подводом тепла к движущемуся газу, а последним совершается полезная работа над некоторым внешним объектом (эта работа называется также «технической работой») и, кроме того, геометрическая высота h центров тяжести сечений трубы изменяется, уравнение течения согласно уравнению (7-21), а также (2-8) примет вид:

$$i+\frac{w^2}{2}+gh=i_1+\frac{w_1^2}{2}+gh_1+q-l'_{тех} \qquad (7\text{-}23)$$

или в дифференциальной форме

$$dq=di+w\,dw+g\,dh+dl'_{тех}.$$

Здесь q есть количество тепла, полученное 1 *кг* газа от внешних и внутренних источников тепла на пути от начального сечения *1* до данного

сечения трубы (теплота трения $q_{тр}$, выделяющаяся в газе вследствие действия сил трения, в величину q не входит), а $l'_{тех}$ — техническая работа, которую произвел 1 *кг* газа на том же пути.

Изменение энтропии газа в процессе течения равняется:

$$ds = \frac{dq + dq_{тр}}{T},$$

причем ds, di, dp связаны термодинамическим тождеством

$$T\,ds = di - v\,dp.$$

Приращение кинетической энергии $\frac{w^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}$ представляет собой располагаемую работу l'', которую может произвести 1 *кг* движущегося газа над внешним объектом работы; вместе с $l'_{тех}$ и приращением потенциальной энергии, равным $g(h-h_1)$, она составляет удельную полезную внешнюю работу l', равную $-\int v\,dp'$. Сказанное можно выразить уравнением

$$l' = \frac{w^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} + l'_{тех} + g\,(h - h_1) = -\int\limits_{p_1}^{p'} v\,dp', \tag{7-24}$$

где интеграл $-\int v\,dp'$ берется по действительной кривой процесса. Так как интеграл $-\int\limits_{p'_1}^{p_1} v\,dp'$ отличается от интеграла $-\int\limits_{p'}^{p} v\,dp$ на работу сил трения $l_{тр} = q_{тр}$, то уравнение (7-24) можно переписать в виде

$$\frac{w^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} + l'_{тех} + g\,(h - h_1) = -\int\limits_{p_1}^{p} v\,dp - q_{тр}.$$

Это уравнение можно получить также путем совместного решения уравнения (7-23) и термодинамического тождества.

УРАВНЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО ДВИЖЕНИЯ ГАЗА ПО ТРУБЕ

При анализе стационарного турбулентного (при больших Re) движения газа по трубам удобно пользоваться уравнением сохранения энергии (7-23), уравнением неразрывности, уравнением состояния газа и термодинамическим тождеством, т. е. совокупностью уравнений

$$i + \frac{w^2}{2} + gh = i_1 + \frac{w_1^2}{2} + gh_1 + q - l'_{тех};$$

$$\frac{w\Omega}{v} = \frac{w_1\Omega_1}{v'};$$

$$T\frac{ds}{dz} = \frac{di}{dz} - \frac{v\,dp}{dz};$$

$$p = p\,(v,\ T).$$

Таким образом, стационарное течение газа по трубе описывается четырьмя уравнениями, содержащими четыре неизвестных p, T, v и w (i, s и q считаются при этом известными функциями термических параметров состояния газа, скорости течения, геометрических размеров трубы и температуры внешней среды). Из этого следует, что задача о течении газа по трубе полностью разрешима.

Если при теплоизолированном течении газа силы трения отсутствуют или настолько малы, что действием их можно пренебречь, то $ds=0$ и течение можно считать изоэнтропическим. Допустим далее, что движущийся газ является идеальным газом, т. е. четвертое уравнение в при-

веденном выше списке есть уравнение Клапейрона. В этом случае из условия $ds=0$ следует, что состояние движущегося газа меняется по адиабате Пуассона. В случае изоэнтропического течения идеального газа по трубе при $h=h_1$ можно пользоваться уравнениями

$$i+\frac{w^2}{2}=i_1+\frac{w_1^2}{2}-l'_{\text{тех}};$$

$$pv^k=p_1v_1^k;$$

$$pv=RT;$$

$$\frac{w\Omega}{v}=\frac{w_1\Omega_1}{v_1}.$$

Для идеального газа с постоянной теплоемкостью

$$i=c_pT+i_0,\ c_p=\frac{k}{k-1}R$$

и поэтому уравнение (7-23) при $l'_{\text{тех}}=0$, $q=0$, $h=h_1$ может быть переписано в виде

$$\frac{k}{k-1}RT+\frac{w^2}{2}=\frac{k}{k-1}RT_1+\frac{w_1^2}{2}. \qquad (7\text{-}25)$$

Пусть поток идеального газа, имевший скорость течения w, полностью заторможен. Если обозначить абсолютную температуру заторможенного потока газа через $T_{\text{тор}}$, то из предыдущего уравнения следует:

$$T_{\text{тор}}=T+\frac{k-1}{kR}\frac{w^2}{2},$$

где $T_{\text{тор}}$ есть *температура торможения*.

7-2. ИЗОЭНТРОПИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ В КАНАЛАХ

При рассмотрении стационарного течения газа через сопло (под последним подразумевается канал переменного сечения) предполагается, что в каждом сечении сопла движение газа однородно, а средняя по сечению скорость направлена вдоль оси трубы.

Этому условию удовлетворяет, как мы убедились выше, турбулентное течение.

СКОРОСТЬ ИСТЕЧЕНИЯ

Рассмотрим стационарное истечение находящегося в сосуде газа через насадку (сопло) переменного сечения в предположении, что теплообмена между окружающей средой и текущим газом нет, силы вязкости отсутствуют, а «технической» работы движущийся газ не совершает (рис. 7-1).

Обозначим начальные параметры газа, т. е. его давление, температуру и удельный объем во входном сечении сопла, через p_1, T_1, v_1 (значения их по условию стационарности поддерживаются постоянными); начальную скорость газа в сосуде — через w_1; давление внешней среды, в которую происходит истечение, — через p' (p', конечно, меньше p_1); давление, температуру, удельный объем и скорость газа на выходе из сопла (в выходном сечении) — через p_2, T_2, v_2, w_2. Так как истечение газа по предположению является адиабатическим, а $l'_{\text{тех}}=0$ и $h_1=h_2$, то из основного уравнения (7-23) следует, что

$$w_2=\sqrt{2(i_1-i_2)+w_1^2}.$$

Разность энтальпий в начальном и конечном состояниях может быть

определена из i—s диаграммы данного газа, если только известно значение давления газа p_2 в выходном сечении сопла (которое, как мы убедимся ниже, не всегда равняется внешнему давлению p' и может быть больше p'). Так как при $q=0$ и $q_{тр}=0$ течение является изоэнтропическим, то, проведя из начальной точки $A(p_1, T_1)$ вертикальную линию до пересечения с изобарой $p=p_2$, получим точку $B(p_2, T_2)$, изображающую состояние газа на выходе из сопла (рис. 7-2). Вертикальная линия AB графически изображает процесс изоэнтропического течения газа, а длина отрезка AB численно равняется разности энтальпий во входном и выходном сечении сопла, т. е. располагаемому теплоперепаду.

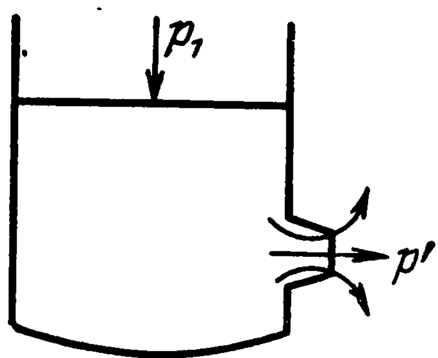


Рис. 7-1.

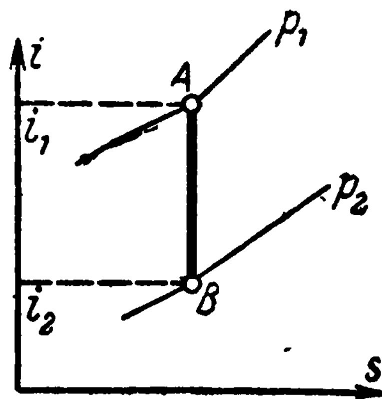


Рис. 7-2.

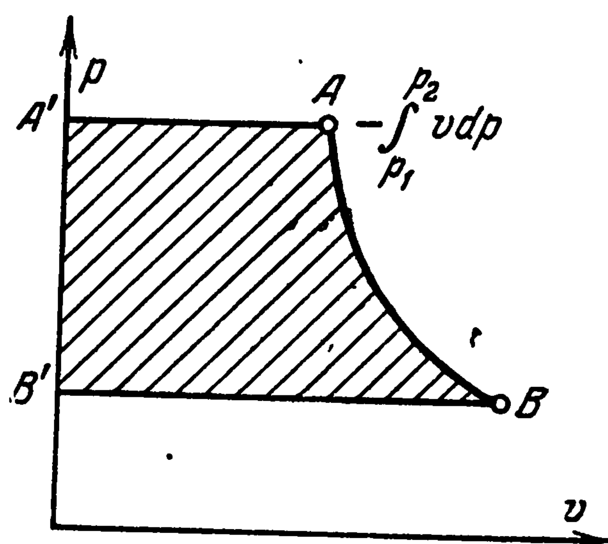


Рис. 7-3.

Располагаемая работа в рассматриваемом случае равна:

$$\frac{w_2^2}{2}-\frac{w_1^2}{2}=-\int_{p_1}^{p_2} v\,dp.$$

На $p-v$ диаграмме (рис. 7-3) интеграл $-\int_1^2 v\,dp$, а следовательно, и располагаемая работа изображаются заштрихованной площадью $A'ABB'$.

ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ТЕЧЕНИЯ ВДОЛЬ СОПЛА

Проанализируем теперь изменение состояния газа при течении через сопло, поперечное сечение которого меняется с расстоянием z от входного сечения по закону $\Omega=\Omega(z)$ (рис. 7-4). Для простоты рассуждений предположим, что газ подчиняется уравнению Клапейрона, причем показатель адиабаты k имеет постоянное значение. Для анализа воспользуемся системой уравнений

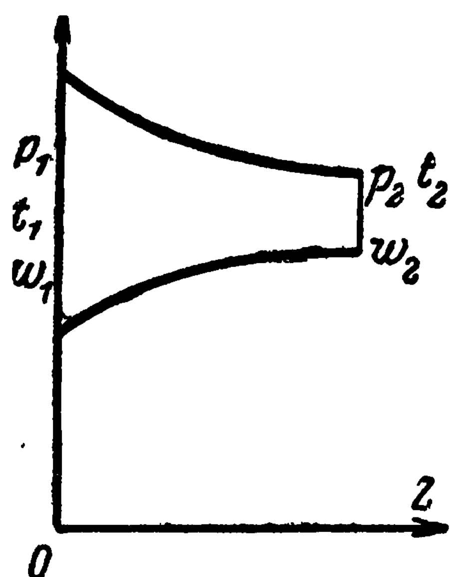


Рис. 7-4.

$$\left.\begin{aligned} &di+w\,dw=0;\\ &v\,dp=-kp\,dv;\\ &di=v\,dp;\\ &p\,dv+v\,dp=R\,dT;\\ &\frac{dw}{w}-\frac{dv}{v}+\frac{d\Omega}{\Omega}=0. \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}26)$$

Заметим, что в таком виде уравнения (7-26) справедливы не только для течения идеальных газов, но также и для насыщенных и пересыщенных паров, которые при сравнительно малых давлениях удовлетворяют уравнению Клапейрона и имеют показатель адиабаты k, слабо меняющийся с изменением состояния пара (в отличие от идеальных газов у паров k не равняется отношению теплоемкостей c_p/c_v).

Заменив в первом уравнении di через $v\,dp = -kp\,dv$, получим:

$$w\,dw - \frac{kRT}{v}\,dv = 0.$$

Из этого уравнения, в частности, следует, что увеличение скорости при изоэнтропическом течении сопровождается расширением газа и соответственно уменьшением температуры и давления, а уменьшение скорости — сжатием газа и возрастанием p и T.

Из уравнения неразрывности далее видно, что при течении через суживающиеся сопла $\left(\text{когда } \frac{\partial \Omega}{\partial z} < 0\right)$

$$\frac{dw}{w} > \frac{dv}{v},$$

т. е. относительное изменение скорости больше относительного изменения объема, а при течении через расширяющиеся насадки, наоборот,

$$\frac{\partial w}{w} < \frac{\partial v}{v},$$

т. е. относительное изменение скорости меньше относительного изменения объема.

Скорость течения будет возрастать вдоль сопла, если относительное увеличение объема газа будет больше относительного изменения поперечного сечения сопла.

Это условие выполняется в суживающихся соплах при дозвуковых скоростях течения и в расширяющихся соплах при сверхзвуковых скоростях течения. Чтобы убедиться в этом, заменим dv/v в приведенном выше уравнении через $\frac{dw}{w} + \frac{d\Omega}{\Omega}$ и, разделив почленно на dz, получим:

$$\frac{1}{w}\left(w^2 - kRT\right)\frac{dw}{dz} = \frac{kRT}{\Omega}\frac{d\Omega}{dz}$$

или, так как $kRT = c^2$, где c — скорость звука,

$$\frac{1}{w}\left(w^2 - c^2\right)\frac{dw}{dz} = \frac{c^2}{\Omega}\frac{d\Omega}{dz}. \tag{7-27}$$

Уравнение (7-27) определяет скорость течения газа w в сечении Ω, отстоящем на расстоянии z от входа в сопло. Величина c в этом уравнении представляет собой скорость звука в данном сечении или, как говорят еще, местную скорость звука.

В суживающемся сопле $\frac{d\Omega}{dz} < 0$, вследствие чего правая часть уравнения (7-27) имеет отрицательный знак. Если на входе в сопло скорость газа меньше скорости звука, то в начальной части сопла $w^2 - c^2 < 0$ и dw/dz будет иметь положительный знак.

Следовательно, если скорость течения газа во входном сечении суживающегося сопла меньше местной скорости звука, то скорость течения вдоль сопла возрастает, т. е. течение газа вдоль сопла является ускоренным (местная скорость звука вдоль сопла при этом убывает).

Если скорость газа на входе в суживающееся сопло больше местной скорости звука, т. е. $w^2 - c^2 > 0$, то $dw/dz < 0$ и течение газа вдоль сопла происходит с замедлением; газ при этом сжимается.

КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ ИСТЕЧЕНИЯ

Из уравнения (7-27) следует, что в суживающемся сопле невозможно непрерывным образом перейти через значение скорости течения, равной местной скорости звука, т. е. достичь, например, при дозвуковой скорости на входе в сопло сверхзвуковой скорости на выходе из сопла.

Действительно, допустим, что подобный непрерывный переход через скорость звука внутри сопла, т. е. в каком-либо промежуточном сечении его, имеет место. Тогда движение газа до точки перехода и после нее должно быть ускоренным и, следовательно, производная dw/dz должна иметь до точки перехода и после нее одинаковый знак. Согласно уравнению (7-27) слева от точки перехода $dw/dz>0$ (поскольку $w<c$), а справа от точки перехода, где w должна быть по предположению больше c, $dw/dz<0$, откуда следует, что вопреки сделанному допущению ускоренное движение по обе стороны точки перехода не может иметь места.

Перемена знака dw/dz в точке, где $w=c$ [в этой точке производная dw/dz обращается, как это видно из уравнения (7-27), в бесконечность], означает, что как только будет достигнута скорость течения, равная местной скорости звука, течение из ускоренного должно превратиться в замедленное; вследствие этого превысить скорость звука, т. е. перейти через нее, в суживающемся сопле невозможно. Из этого следует также, что если при стационарном истечении газа через суживающееся сопло достигается скорость звука, то это может иметь место только в выходном, наиболее узком сечении сопла.

Таким образом, при истечении газа через суживающееся сопло скорость течения газа w нигде не может превысить местной скорости звука c; в предельном случае скорость газа на выходе из суживающегося сопла равняется значению скорости звука в выходном сечении сопла.

Другими словами, при истечении газа через суживающиеся сопла существует критическая скорость истечения, которую мы обозначим через $w_{кр}$; численное значение $w_{кр}$ равно местной скорости звука. Критическая скорость представляет собой максимальную скорость истечения, которая может быть достигнута на выходе из суживающегося сопла при данном начальном состоянии газа.

Этот вывод имеет силу для любых начальных давлений газа; как бы ни было велико по сравнению с внешним давлением p' (т. е. давлением среды, в которую происходит истечение) начальное давление p_1, скорость газа на выходе из суживающегося сопла никогда не может стать больше критической скорости истечения, равной скорости звука в выходном сечении сопла.

Но из этого следует, что давление в выходном сечении сопла равняется внешнему давлению только при малых скоростях истечения, меньших скорости звука. При истечении газа из сопла со звуковой скоростью давление в выходном сечении сопла в зависимости от начального давления газа может быть как равным внешнему давлению p', так и большим, чем p'. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим истечение газа, находящегося в сосуде под постоянным давлением p', через суживающееся сопло во внешнюю среду, давление p' которой может меняться. При $p'=p_1$ скорость $w_2=0$, т. е. истечения газа не происходит. При $p'<p_1$ начинается истечение газа, причем с уменьшением давления p', т. е. с увеличением перепада давлений p_1-p', под действием которого происходит истечение газа, скорость истечения непрерывно возрастает, пока, наконец, не достигнет при некотором значении внешнего давления, которое мы назовем критическим давлением истечения $p_{кр}$, критической скорости истечения $w_{кр}=c_2$. В этот момент, так же как

и ранее при $w_2 < w_{кр}$, давление в выходном сечении сопла равняется внешнему давлению, т. е. p'. Дальнейшее уменьшение давления среды p' не приводит к увеличению скорости истечения, а следовательно, и к изменению давления в выходном сечении сопла, которое остается все время равным $p_{кр}$.

Другими словами, при критическом режиме течения полного расширения газа до давления внешней среды в общем случае не происходит. Зависимость давления p_2 в выходном сечении сопла от внешнего давления p' графически показана на рис. 7-5.

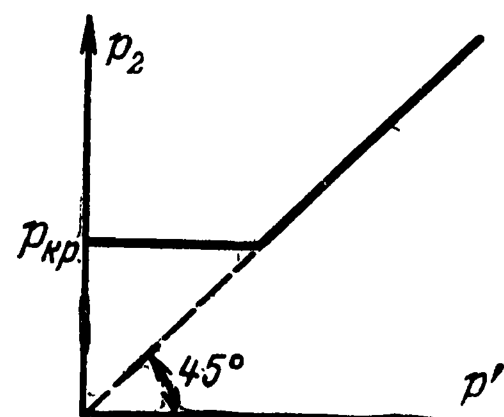


Рис. 7-5.

Тот факт, что уменьшение внешнего давления при значениях $p' < p_{кр}$ не приводит к изменению давления газа во входном сечении и внутри сопла, имеет следующее физическое объяснение. Изменение давления, например уменьшение его, распространяется в среде, в том числе и по струе газа, со скоростью, равной скорости звука. При малых скоростях истечения уменьшение внешнего давления передается по струе газа внутрь сопла и приводит к перераспределению давления в сопле. В результате этого давление в выходном сечении сопла уменьшается до значения внешнего давления, а скорость истечения соответственно возрастает. Но как только скорость газа на выходе из сопла достигает скорости звука, никакое уменьшение давления окружающей среды внутрь сопла больше не передается (оно как бы сносится потоком газа, вытекающим из сопла с той же скоростью, с какой распространяется изменение давления). Поэтому распределение давления внутри сопла, а следовательно, и давление газа в выходном сечении сопла и скорость истечения газа остаются теми же самыми независимо от величины внешнего давления.

Значение критического давления истечения $p_{кр}$, равного давлению газа p_2 в выходном сечении сопла при истечении газа с критической скоростью $w_{кр} = c_2$, можно определить из уравнения (7-25), которое примет в рассматриваемом случае вид:

$$\frac{k}{k-1} RT_{кр} + \frac{w_{кр}^2}{2} = \frac{k}{k-1} RT_1 + \frac{w_1^2}{2}.$$

Так как

$$w_{кр}^2 = kRT_{кр},$$

то в случае, когда начальная скорость w_1 равна нулю,

$$T_{кр} = \frac{2}{k+1} T_1. \qquad (7\text{-}28)$$

Формула (7-28), а также последующие формулы (7-29) и (7-30) справедливы и для течения насыщенных и пересыщенных паров при сравнительно малых давлениях последних; при этом k представляет собой показатель адиабаты насыщенного пара при температуре $T_{кр}$.

Чтобы убедиться в этом, представим зависимость показателя адиабаты насыщенного и пересыщенного пара от температуры в виде $k = k_{кр} + \alpha (T - T_{кр})$, где $\alpha (T - T_{кр})$ мало по сравнению с $k_{кр} - 1$. Тогда из второго, третьего и четвертого уравнений (7-26) находим, что di равно $R \frac{k}{k-1} dT$; подставив это значение di в первое из уравнений (7-26), получим:

$$RT_{кр} + \frac{R}{\alpha} \ln (k_{кр} - 1) + \frac{w_{кр}^2}{2} =$$

$$= RT_1 + \frac{R}{\alpha} \ln [k_{кр} - 1 + \alpha (T - T_{кр})] + \frac{w_1^2}{2}$$

или, учитывая, что

$$\ln[k_{кр}-1+\alpha(T-T_{кр})]=\ln(k_{кр}-1)+\frac{\alpha(T_1-T_{кр})}{k_{кр}-1},$$

$$\frac{k_{кр}}{k_{кр}-1}RT_{кр}+\frac{w_{кр}^2}{2}=\frac{k_{кр}}{k_{кр}-1}RT_1+\frac{w_1^2}{2}.$$

Отсюда и вытекает формула (7-28), в которой $k=k_{кр}$.

При изоэнтропическом течении идеального газа

$$\frac{v_{кр}}{v_1}=\left(\frac{T_1}{T_{кр}}\right)^{\frac{1}{k-1}};\quad \frac{p_{кр}}{p_1}=\left(\frac{T_1}{T_{кр}}\right)^{-\frac{k}{k-1}}.$$

Подставив сюда значение $T_{кр}$ из формулы (7-28), получим:

$$\frac{v_{кр}}{v_1}=\left(\frac{2}{k+1}\right)^{-\frac{1}{k-1}};\tag{7-29}$$

$$\frac{p_{кр}}{p_1}=\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}.\tag{7-30}$$

Из формулы (7-30) видно, что отношение критического давления истечения $p_{кр}$ к начальному давлению газа p_1 не зависит от начального давления газа, а также от давления окружающей среды и является только функцией показателя адиабаты k. Значения $p_{кр}/p_1$ для разных газов и водяного пара приведены в табл. 7-1.

Таблица 7-1

Значения $p_{кр}/p_1$ для газов и паров

Газы	k	$\beta=p_{кр}/p_1$
Одноатомные	1,67	0,484
Двухатомные	1,40	0,528
Многоатомные, а также перегретый водяной пар при незначительных давлениях	1,30	0,546
Насыщенный и пересыщенный водяной пар:		
при $t=100°C$	1,18	0,568
при $t=150°C$	1,24	0,556

Если начальная скорость газа w_1 не равна нулю, то можно показать, что

$$\frac{p_{кр}}{p_1}=\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}\left(1+\frac{k-1}{k}\frac{w_1^2}{2RT_1}\right)^{\frac{k}{k-1}},\tag{7-31}$$

т. е.

$$\frac{p_{кр}}{p_1}>\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

Величину $\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$, равную отношению $p_{кр}/p_1$ при $w_1=0$, обозначают обычно буквой β.

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Выведем теперь основные расчетные формулы для скорости и количества протекающего через сопло газа в предположении, что газ является идеальным, а течение — изоэнтропическим. Обозначим, как и ранее,

начальные значения давления, температуры, удельного объема и скорости истечения газа на входе из сопла (в входном сечении его) через p_1, T_1, v_1, w_1, а значения давления, температуры, удельного объема и скорости истечения газа на выходе из сопла (в выходном сечении его) — через p_2, v_2, T_2, w_2.

Скорость истечения газа из сопла определяется уравнением (7-24)

$$w_2^2 = w_1^2 - 2\int_{p_1}^{p_2} v\,dp.$$

Так как давление и удельный объем при изоэнтропическом течении связаны уравнением адиабаты $pv^k = \text{const}$, то

$$-\int_{p_1}^{p_2} v\,dp = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right].$$

Подставив найденное значение $-\int_{p_1}^{p_2} v\,dp$ в предыдущее уравнение, получим:

$$w_2 = \sqrt{\frac{2k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] + w_1^2}\,. \qquad (7\text{-}32)$$

Количество газа, вытекающего через сопло в единицу времени, или секундный расход газа G в *кг/сек*, составит:

$$G = \frac{w_2 \Omega_2}{v_2}.$$

Подставив сюда значение скорости истечения w_2 и заменив v_2 через $v_1 (p_1/p_2)^{1/k}$, получим:

$$G = \Omega_2 \sqrt{\frac{2k}{k-1}\frac{p_1}{v_1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k+1)/k}\right] + \frac{w_1^2}{v_1^2}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/k}}\,. \qquad (7\text{-}33)$$

В формулах (7-32) и (7-33) давление p_1 должно быть взято в *н/м²*

ИСТЕЧЕНИЕ ЧЕРЕЗ СУЖИВАЮЩИЕСЯ СОПЛА

Докритический режим. Рассмотрим сначала докритический режим течения, при котором скорость w_2 истечения газа из сопла меньше критической скорости $w_{\text{кр}} = c_2$, а давление газа p_2 в выходном сечении сопла больше критического давления истечения $p_{\text{кр}}$ и равно давлению внешней среды p', в которую происходит истечение, т. е. $p_2 = p' > p_{\text{кр}}$. Так как $p_{\text{кр}} = \beta p_1$, то отсюда получаем следующее условие существования докритического режима истечения для случая $w_1 = 0$:

$$p_1 < \frac{p'}{\beta}.$$

Это значит, что докритический режим истечения имеет место при начальных давлениях газа, не превышающих давления среды, в которую происходит истечение более чем в $1/\beta$ раз (т. е. примерно, в 2 раза).

При докритическом режиме истечения происходит полное расширение газа от начального p_1 до внешнего давления p'. Поэтому, чтобы получить формулы для скорости истечения и секундного расхода газа, в уравнения (7-32) и (7-33) нужно подставить вместо давления p_2 в вы-

ходном сечении сопла равное ему давление p' внешней среды. Соответственно этому скорость истечения газа из сопла w_2 и секундный расход газа G при докритическом режиме течения при $w_1=0$ будут равны:

$$\left.\begin{aligned} w_2 &= \sqrt{\frac{2k}{k-1} p_1 v_1 \left[1-\left(\frac{p'}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}; \\ G &= \Omega_2 \sqrt{\frac{2k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p'}{p_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{p'}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]}. \end{aligned}\right\} \quad (7\text{-}34)$$

Из уравнения (7-34) для G видно, что количество газа, вытекающего через сопло в единицу времени при данном начальном давлении газа, зависит от давления p' среды, в которую происходит истечение. Эта зависимость изображена на рис. 7-6. При $p'=p_1$ секундный расход G равняется нулю; с уменьшением p' секундный расход G увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается до значения $G=0$ при $p'=0$. В точке максимума кривой $G(p')$ производная dG/dp' обращается в нуль, что приводит к следующему уравнению для $p'_{\text{макс}}$:

$$\frac{2}{k}\left(\frac{p'_{\text{макс}}}{p_1}\right)^{\frac{2-k}{k}} - \frac{k+1}{k}\left(\frac{p'_{\text{макс}}}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}} = 0,$$

откуда следует, что

$$\frac{p'_{\text{макс}}}{p_1} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}},$$

т. е. $p'_{\text{макс}} = p_{\text{кр}}$.

В точке максимума кривой $G(p')$ внешнее давление равняется критическому давлению и, следовательно, скорость истечения должна быть равна критической скорости течения. Соответственно этому для случая течения через суживающиеся сопла с начальной скоростью, меньшей скорости звука, левая ветвь кривой $G(p')$ физического смысла не имеет, так как в действительности при давлениях $p'<p'_{\text{макс}}=p_{\text{кр}}$ режим истечения является не докритическим, как это предполагается указанной кривой (поскольку при ее построении принимается $p_2=p'$), а критическим (при котором $p_2>p'$).

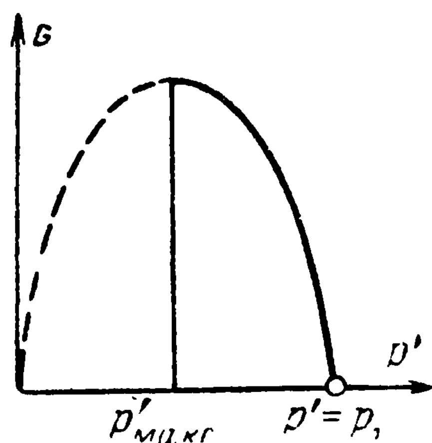


Рис. 7-6.

Критический режим. При критическом режиме истечения, когда скорость газа на выходе из сопла равна критической скорости $w_{\text{кр}}$, а давление p_2 газа в выходном сечении сопла больше внешнего давления p' и равняется критическому давлению $p_{\text{кр}}$, между внешним давлением среды и начальным давлением газа существует следующее соотношение:

$$p_1 \geqslant p'/\beta.$$

Выражение для скорости истечения в зависимости от начального давления при критическом режиме можно получить непосредственно из условия $w_{\text{кр}} = c_2$. Но скорость звука в выходном сечении сопла есть $c_2 = \sqrt{kRT_2}$, и, следовательно, критическая скорость истечения при изоэнтропическом течении, когда

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_{\text{кр}}}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

равняется:

$$w_{кр}=\sqrt{kRT_1\left(\frac{p_{кр}}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}. \qquad (7\text{-}35)$$

Из этой формулы видно, что критическая скорость истечения увеличивается с ростом начальной температуры газа.

Секундный расход газа при критическом режиме истечения равен:

$$G=\Omega_2\sqrt{k\frac{p_1}{v_1}\left(\frac{p_{кр}}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}}. \qquad (7\text{-}36)$$

Уравнения (7-35) и (7-36) могут быть получены также из общих уравнений (7-32) и (7-33) при подстановке в них значения $p_2=p_{кр}$ из уравнения (7-31). Они справедливы для случая когда входная скорость w_1 пренебрежимо мала. Уравнения (7-35) и (7-36) принимают следующий простой вид после подстановки значения $\beta=p_{кр}/p_1$ на основании (7-30):

$$\left.\begin{aligned} w_2&=\sqrt{\frac{2k}{k+1}p_1v_1};\\ G&=\Omega_2\sqrt{k\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k+1}{k-1}}\frac{p_1}{v_1}}.\end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}37)$$

Подставив в формулы (7-37) численное значение k, получим:

для одноатомных идеальных газов ($k=1{,}67$)

$$w_2=1{,}118\sqrt{p_1v_1};$$
$$G=0{,}726\Omega_2\sqrt{\frac{p_1}{v_1}};$$

для двухатомных газов ($k=1{,}40$)

$$w_2=1{,}080\sqrt{p_1v_1};$$
$$G=0{,}685\Omega_2\sqrt{\frac{p_1}{v_1}};$$

для многоатомных газов и перегретого водяного пара при небольших давлениях последнего ($k=1{,}30$)

$$w_2=1{,}063\sqrt{p_1v_1};$$
$$G=0{,}666\Omega_2\sqrt{\frac{p_1}{v_1}}.$$

В этих формулах p_1 в *н/м*^{2}; v_1 в *м*^{3}/*кг*; Ω_2 в *м*^{2}.

ИСТЕЧЕНИЕ ЧЕРЕЗ РАСШИРЯЮЩИЕСЯ НАСАДКИ

Из уравнения (7-27) следует, что в расширяющемся канале (когда $d\Omega/dz>0$) при $w_1<c_1$ $dw/dz<0$, т. е. течение газа является замедленным. Следовательно, в отличие от течения газа в суживающемся сопле, где при $w_1<c_1$ происходит расширение газа и соответственно увеличение скорости течения, в расширяющемся канале газ сжимается, давление его возрастает, а скорость убывает, т. е. кинетическая энергия газа преобразуется в потенциальную энергию давления[1].

[1] В аэродинамике насадки, в которых осуществляется преобразование кинетической энергии в энергию давления, получили название д и ф ф у з о р о в.

Максимальная степень сжатия газа в расширяющемся канале достигается при начальной скорости газа на входе в него, незначительно меньшей (в пределе равной) скорости звука, и согласно (7-30) равняется:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)_{\text{макс}}=\left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

При сверхзвуковых начальных скоростях, т. е. при $w_1>c_1$, скорость течения газа вдоль канала возрастает, объем газа увеличивается, а давление и температура уменьшаются.

РАСЧЕТ ИСТЕЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ *i—s* ДИАГРАММЫ

Приведенные выше уравнения (7-32)—(7-37) для w_2 и G относятся к идеальным газам при теплоемкостях, не зависящих от температуры.

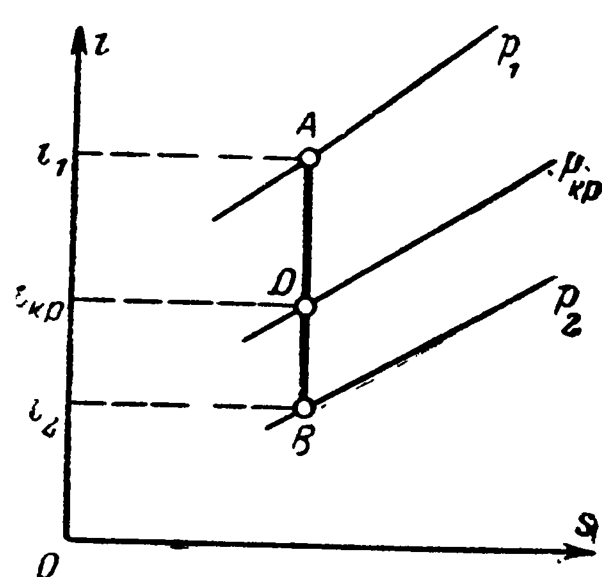


Рис. 7-7.

В случае реальных газов и паров расчет скорости истечения и секундного расхода производится при помощи *i—s* диаграммы данного вещества.

Рассмотрим кратко последовательность расчета истечения газа через суживающееся сопло с помощью *i—s* диаграммы. Предположим, что начальное состояние газа изображается на *i—s* диаграмме точкой $A(p_1—T_1)$ (рис. 7-7). Считая течение изоэнтропическим, проводим из точки A вертикальную линию до пересечения ее с изобарой, соответствующей давлению p' внешней среды, в которую происходит истечение газа [точка $B(p_2, T_2)$].

Если режим истечения докритический, то точка B представляет собой конечное состояние газа на выходе из сопла и поэтому

$$\left.\begin{aligned} w_2&=\sqrt{2(i_1-i_2)+w_1^2};\\ G&=\frac{\Omega}{v_2}\sqrt{2(i_1-i_2)+w_1^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}38)^*$$

Здесь значения энтальпий следует брать в *дж/кг*.

Возникает, однако, вопрос, является ли режим течения в точке B докритическим или критическим. В случае идеального газа мы получим ответ, если воспользуемся уравнением (7-30) или (7-31) и сравним вычисленное значение $p_{\text{кр}}$ с внешним давлением p': если $p_{\text{кр}}<p'$, то режим истечения докритический, а если $p_{\text{кр}}>p'$ — режим истечения критический.

При реальном газе следует воспользоваться другим, более общим приемом. Этот прием состоит в сравнении вычисленной по уравнению (7-38) скорости течения газа в данном состоянии со скоростью звука

---

* Формулы (7-38) являются наиболее общими и справедливы не только для реальных, но и для идеальных газов. В последнем случае для расчета $i_1—i_2$ либо пользуются таблицами термодинамических свойств газов в идеальном состоянии, либо делают приближенный расчет, считая теплоемкость постоянной и рассчитывая разность энтальпий по уравнению $i_1—i_2=c_p(T_1—T_2)$; при этом T_2 определяется по известным соотношениям между параметрами в изоэнтропическом процессе с идеальным газом при $c_p=\text{const}$. Кстати, следует отметить, что формулы (7-32) и (7-33) легко получаются при замене c_p через $kR/(k—1)$ согласно уравнению Майера. (*Прим. ред.*)

в том же его состоянии. Скорость звука вычисляется с помощью термодинамических таблиц по формуле

$$c=\sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s},$$

где значения приращений объема dv и давления dp берутся в рассматриваемом состоянии газа при $s=\text{const}$, т. е. вдоль вертикальной прямой AB. При этом dv и dp заменяются на конечные приращения Δp и Δv, которые берутся из таблиц при использовании минимальных табличных интервалов. Если окажется, что значение скорости звука в точке B больше вычисленного по уравнению (7-38) значения скорости течения, то режим истечения докритический и значение скорости истечения определено правильно. Если же оно будет меньше w_B, то режим истечения критический и w рассчитана неправильно. В этом случае путем сопоставления значения скорости звука c со скоростью течения w в нескольких промежуточных точках прямой AB находят точку D, в которой $w_D=c_D$. Изобара, проходящая через точку D, определит величину давления $p_2=p_{кр}$ в выходном сечении сопла, а $\sqrt{2(i-i_{кр})+w_1^2}$ даст действительную величину скорости истечения.

7-3. ВЛИЯНИЕ ТРЕНИЯ НА ТЕЧЕНИЕ

Действительное течение газов или паров вследствие трения и теплообмена не является изоэнтропическим. Из-за действия сил трения при течении газов происходит диссипация (рассеяние) механической энергии, т. е. превращение части ее в тепло трения, в результате чего энтропия газа возрастает.

Кривая адиабатического течения с трением на i—s диаграмме изображается (рис. 7-8) линией AC, лежащей вследствие возрастания энтропии при течении справа от линии идеального процесса AB, представляющей собой вертикальную прямую. Из рис. 7-8 видно, что при том же самом перепаде давлений (p_1—p_2) энтальпия в конечном состоянии при течении с трением (точка c) будет иметь большее значение, чем энтальпия в конечном состоянии при течении без трения (точка B), а скорость истечения согласно первому из уравнений (7-38) будет меньше, чем в случае течения без сопротивления.

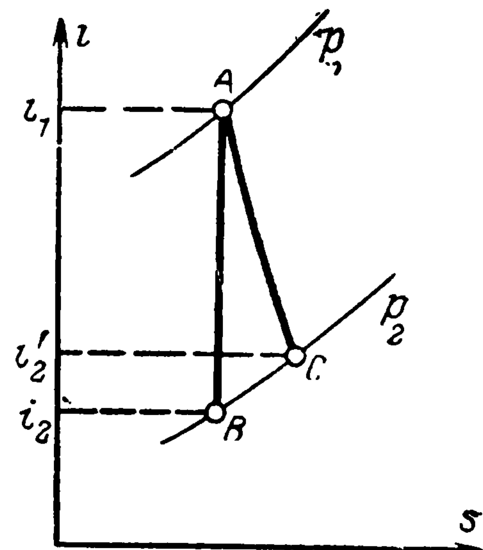


Рис. 7-8.

Отношение скорости истечения $w_{2'}$ действительного адиабатического процесса AC и скорости истечения w_2 идеального (т. е. протекающего без трения) процесса AB, происходящего в том же самом интервале давлений p_1 и p_2, называется *коэффициентом скорости* φ:

$$\varphi=\frac{w_{2'}}{w_2}.$$

Воспользовавшись определением коэффициента скорости, из уравнения (7-38) получим:

$$w_{2'}=\varphi\sqrt{2(i_1-i_2)+w_1^2}. \qquad (7\text{-}39)$$

Коэффициент скорости φ различен для разных сопл; значения его берутся из опыта. Для сопл современных турбин φ составляет около 0,93—0,98.

При течении газов с трением часть кинетической энергии движущегося газа вследствие действия сил трения необратимым образом превращается в тепло, выделяющееся в потоке. Тепло трения идет как на компенсацию уменьшения внутренней энергии газа, т. е. на повышение температуры его, так и на работу расширения газа. Та часть теплоты трения, которая затрачивается на работу расширения газа, в конечном счете преобразуется в энергию движения газа. Остальная часть теплоты трения в энергию движения не переходит и представляет собой потерю полезной работы при истечении.

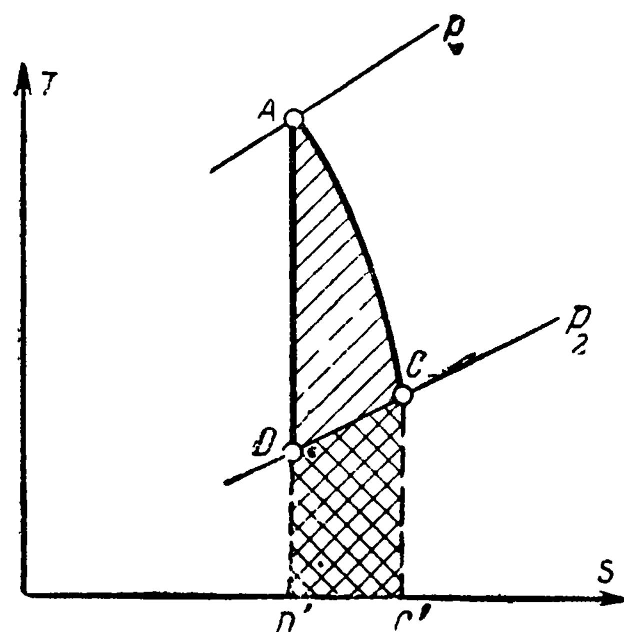


Рис. 7-9.

Потеря полезной работы (в данном случае кинетической энергии потока) из-за трения равняется:

$$\frac{w_2^2}{2}-\frac{w_{2'}^2}{2}=i_{2'}-i_2$$

и изображается на рис. 7-9 площадью $DCC'D'$, вся теплота трения $q_{\text{тр}}$, выделяющаяся в потоке, равняется $\int\limits_{AC} T\,ds$ и изображается площадью $ACC'D'A$. Из этого следует, что потеря полезной работы составляет только часть теплоты трения $q_{\text{тр}}$; некоторая часть $q_{\text{тр}}$, графически равная площади $ACDA$, преобразуется в процессе течения в кинетическую энергию потока.

Выражению для потери кинетической энергии можно придать несколько иную форму, если заменить $w_{2'}$ через φw_2:

$$i_{2'}-i_2=(1-\varphi^2)\left(i_1-i_2+\frac{w_1^2}{2}\right). \tag{7-40}$$

Величину $1-\varphi^2$, характеризующую потерю располагаемой полезной работы при течении (т. е. кинетической энергии потока) из-за действия сил трения, называют **коэффициентом потери энергии** ζ:

$$\zeta=1-\varphi^2.$$

7-4. ПЕРЕХОД ЧЕРЕЗ СКОРОСТЬ ЗВУКА. СОПЛО ЛАВАЛЯ

НЕПРЕРЫВНЫЙ ПЕРЕХОД ЧЕРЕЗ СКОРОСТЬ ЗВУКА

Рассматривая общее уравнение (7-27) изоэнтропического течения газа в сопле переменного сечения

$$\frac{1}{w}(w^2-c^2)\frac{dw}{dz}=\frac{c^2}{\Omega}\frac{d\Omega}{dz},$$

легко понять, каким образом может быть осуществлено течение газа с возрастающей вдоль сопла скоростью (когда $dw/dz>0$) и непрерывным переходом от дозвуковых скоростей течения к сверхзвуковым.

Пусть начальная часть сопла выполнена суживающейся, а конечная часть — расширяющейся (рис. 7-10). Если скорость течения газа на входе в сопло меньше местной скорости звука, то в суживающейся части

сопла течение газа происходит с ускорением. Для наиболее узкой части (горловины) сопла, где $d\Omega/dz$ равняется нулю, левая часть уравнения (7-27) обращается в нуль:

$$\frac{1}{w}(w^2-c^2)\frac{dw}{dz}=0,$$

что может иметь место либо при $dw/dz=0$ и $w<c$, либо при $dw/dz>0$ и $w=c$. Рассмотрим вначале первый случай.

Так как w изменяется непрерывно, то если в горловине сопла $w<c$, то и вблизи горловины — справа от нее, в начале расширяющейся части, w будет также меньше c. Поэтому и производная dw/dz справа от горловины сопла (учитывая, что там $d\Omega/dz>0$) имеет отрицательный знак, т. е. течение газа в расширяющейся части сопла в отличие от течения в суживающейся части является замедленным и, следовательно, в любом сечении сопла $w<c$. Этот случай реализуется при сравнительно малых значениях перепада давлений p_1-p', при котором происходит истечение газа через сопло.

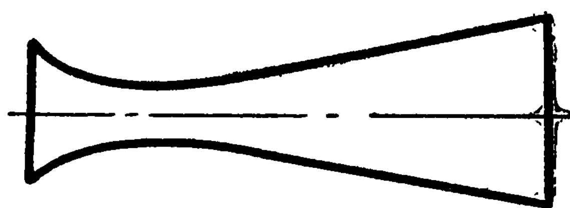


Рис. 7-10.

Если перепад давлений p_1-p' значителен, как это имеет место во втором случае, то в наименьшем сечении сопла скорость течения достигает скорости звука и дальнейшее течение газа в расширяющейся части сопла происходит с ускорением, т. е. скорость течения непрерывным образом переходит от дозвуковых к сверхзвуковым значениям.

В самом деле, поскольку в наименьшем сечении (горловине сопла) $w=c$, а $dw/dz>0$, то в начальном участке расширяющейся части сопла скорость течения будет больше местной скорости звука, т. е. $w>c$. Но тогда, как это следует из уравнения (7-27) и условия $d\Omega/dz>0$, скорость течения будет возрастать и далее, превышая во всей расширяющейся части сопла скорость звука.

Таким образом, заставив газ протекать под действием достаточно большого перепада давлений сначала через суживающийся, а затем через расширяющийся канал, можно осуществить течение с непрерывно возрастающей скоростью и достигнуть на выходе из сопла скорости истечения, большей скорости звука в этом же выходном сечении. Сопло, состоящее из комбинации суживающихся и расширяющихся насадок, называется по имени его изобретателя соплом Лаваля.

Из уравнения (7-27), а также из аналогично построенных $\left[\text{так, чтобы левая часть состояла из } \frac{1}{w}(w^2-c^2)\frac{dw}{dz}\right]$ уравнений для течения с теплообменом, с изменением массы текущего вещества или с совершением «технической» работы видно, что для осуществления непрерывного перехода скорости течения через значение скорости звука необходимо, чтобы правая часть уравнения (7-27) меняла свой знак в тот момент, когда скорость течения становится равной местной скорости звука. При соблюдении этого условия можно осуществить непрерывный переход от дозвуковых к сверхзвуковым скоростям не только в сопле Лаваля, но и в других устройствах, например в «тепловом» сопле, в котором тепло сначала подводится к газу, а затем, после того как скорость течения

достигает скорости звука, отводится от него, или в «массовом» сопле, где вначале масса газа непрерывно увеличивается за счет подвода дополнительного количества газа извне, а затем, начиная с момента, когда $w=c$, непрерывно уменьшается, или, наконец, в «механическом» сопле, где газ вначале отдает работу во вне, а затем, начиная с момента $w=c$, получает полезную работу от внешнего источника.

РЕЖИМ ТЕЧЕНИЯ В СОПЛАХ ЛАВАЛЯ

Сопла Лаваля находят широкое применение для получения сверхзвуковых потоков газов и паров в паровых и газовых турбинах, в реактивных двигателях и т. д. В зависимости от соотношения между начальным давлением газа p_1 и давлением p' внешней среды, в которую происходит истечение, т. е. от величины перепада давлений p_1-p', в сопле возможны различные режимы течения.

Предположим сначала, что внешнее давление p' настолько велико, что скорость течения не достигает в самом узком сечении сопла скорости звука, т. е. $w<c$. Как было показано выше, в этом случае в самом узком сечении $dw/dz=0$, т. е. скорость течения газа достигает в горловине сопла максимума. Но так как слева от горловины, т. е. в суживающейся части сопла, скорость течения возрастает, оставаясь дозвуковой, то и после наиболее узкого сечения, т. е. в расширяющейся части сопла, скорость течения также является дозвуковой, причем с удалением от наиболее узкого сечения скорость будет убывать, а давление газа возрастать.

Будем уменьшать теперь внешнее давление p'. В результате этого скорость течения внутри сопла будет возрастать и при некотором значении давления p', которое мы обозначим через p'_c, скорость газа в наиболее узком сечении сопла достигнет скорости звука; в расширяющейся части сопла скорость течения при $p'=p'_c$ будет иметь дозвуковое, а при $p'<p'_c$ сверхзвуковое значение (по крайней мере на начальном участке).

Режим непрерывного течения, характеризующийся сверхзвуковой скоростью истечения и равенством внешнего давления p' и давления p_2 в выходном сечении сопла, называется р а с ч е т н ы м.

Если уменьшить внешнее давление p' по сравнению с расчетным давлением p_2, то характер движения газа внутри сопла не изменится, однако выходящая из сопла струя газа начнет пульсировать. В отличие от всех других случаев давление газа в выходном сечении сопла при этом будет больше внешнего давления, а не равным ему, и имеет независимо от внешнего давления постоянное значение p_2.

Режим течения при внешнем давлении, заключенном между p'_c и p_2, называется н е р а с ч е т н ы м р е ж и м о м. Различают два типа нерасчетного режима. При первом из них струя газа в том месте, где давление газа становится равным внешнему давлению p', отрывается от стенок сопла и выходит из сопла, не касаясь стенок его, в виде цилиндрической струи. Течение газа в этом случае происходит так, как будто сечение, в котором происходит отрыв струи, является выходным расчетным сечением. При втором режиме, который наблюдается в соплах с небольшим углом раствора расширяющейся части (10—12°), отрыва струи от стенок сопла не происходит, однако при повышении давления возникают вследствие газового удара к о с ы е с к а ч к и у п л о т н е н и я сперва за выходным сечением сопла, а затем, при определенном, более высоком давлении среды происходит п р я м о й с к а ч о к у п л о т н е н и я внутри расширяющейся части сопла (рис. 7-11). В сечении, где возникает скачок, давление и плотность газа возрастают на конечную величину, а скорость газа скачкообразно уменьшается, переходя из сверхзвуковой в дозвуковую. После прямого скачка уплотнения скорость

течения вдоль сопла убывает, а давление газа возрастает, принимая в выходном сечении сопла значение, равное внешнему давлению.

Различные режимы течения газа в сопле Лаваля для случая $w_1=0$, изображены на рис. 7-11 и 7-12. Кривая *Oab* (или *O'a'b'*) соответствует течению при больших внешних давлениях, называемых часто противодавлением, $p'>\beta p_1$, когда скорость течения в минимальном сечении сопла не достигает скорости звука; кривая *Ocm* или *O'c'm'* описывает течение газа при противодавлении p', когда в минимальном сечении сопла скорость течения достигает значения скорости звука. Кривая *Ocde* или

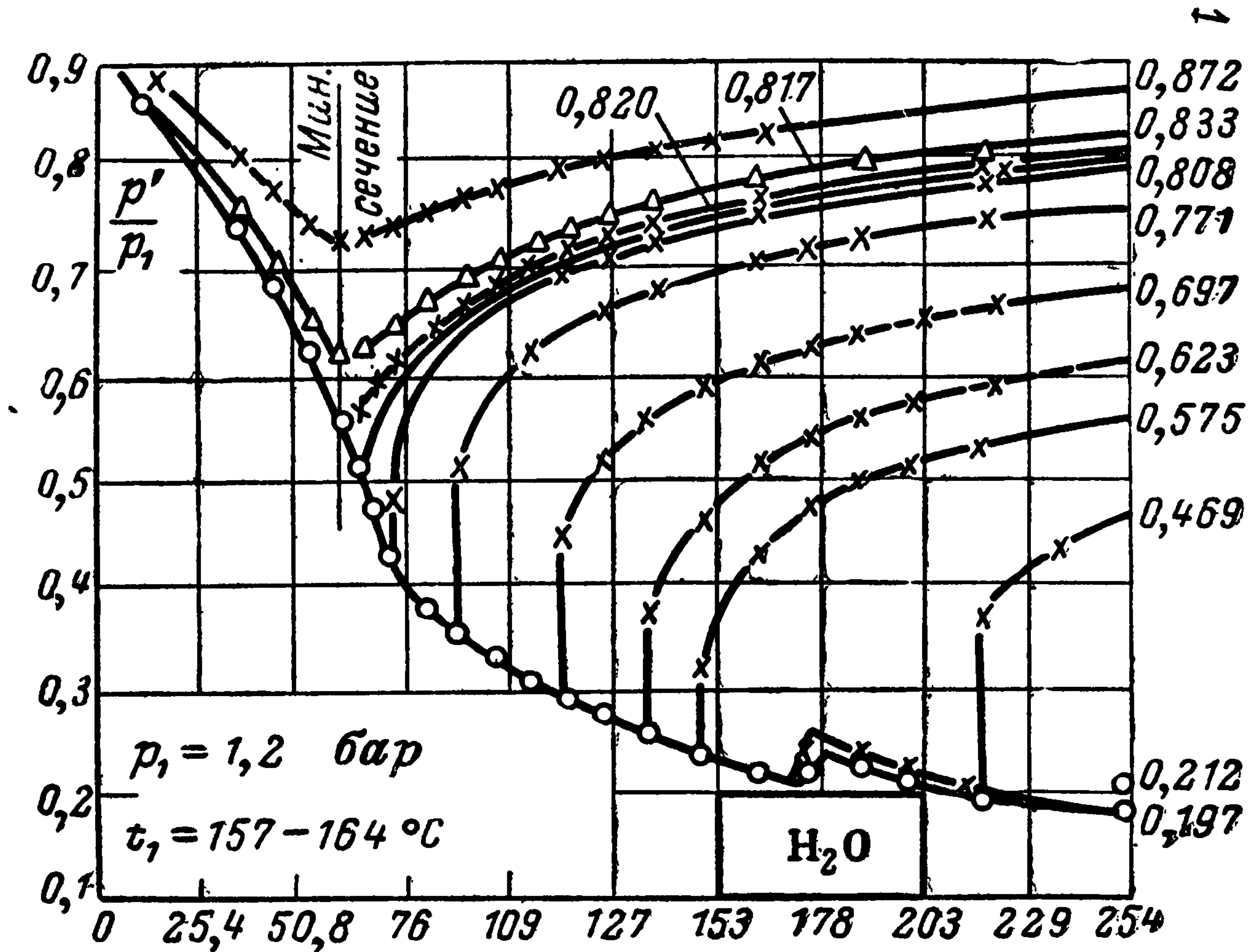


Рис. 7-11.

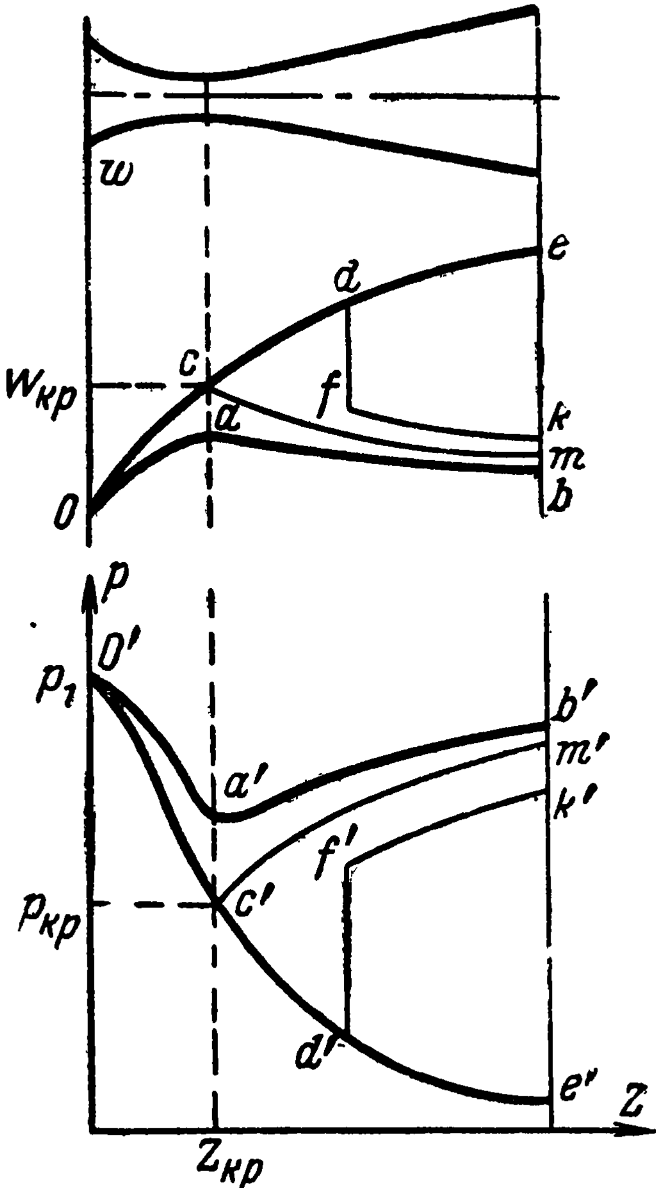


Рис. 7-12.

O'c'd'e' соответствует расчетному режиму течения. Кривая *Ocdfk* или *O'c'd'f'k'* отвечает нерасчетному режиму течения с образованием скачка уплотнения *d'f'*, в результате которого давление газа возрастает на величину $p_{f'}-p_{d'}$, а скорость течения уменьшается на w_d-w_f.

Рисунок 7-11 относится к истечению водяного пара.

ПРЯМОЙ СКАЧОК УПЛОТНЕНИЯ

Скачок уплотнения означает разрыв непрерывности в движении газа при протекании его через некоторое сечение сопла; поверхность разрыва и составляет, собственно, скачок.

На поверхности разрыва должны выполняться определенные граничные условия, сводящиеся к требованиям непрерывности потока вещества, непрерывности потока энергии и непрерывности потока импульса (если бы последнее не имело место, то силы, с которыми действуют друг на друга газы, находящиеся по обеим сторонам поверхности разрыва, не были бы равны).

Таким образом, значения скорости течения и термодинамических параметров газа до прямого скачка и после него должны удовлетворять следующим условиям:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{w_1}{v_1}=\frac{w_2}{v_2};\\ &i_1+\frac{w_1^2}{2}=i_2+\frac{w_2^2}{2};\\ &p_1+\frac{w_1^2}{v_1}=p_2+\frac{w_2^2}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (7\text{-}41)$$

Из первого и третьего условий следует, что

$$w_1 = v_1 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}; \quad w_2 = v_2 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}.$$

Подставив эти значения w_1 и w_2 в третье условие, получим после очевидных преобразований:

$$i_1 - i_2 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)\ (p_2 - p_1).$$

Прямые скачки уплотнения образуются при течении газа со скоростью, большей местной скорости звука. В результате прямого скачка уплотнения скорость газа, в чем нетрудно убедиться с помощью уравнений (7-41), скачкообразно уменьшается от сверхзвукового значения перед скачком до дозвукового значения после скачка.

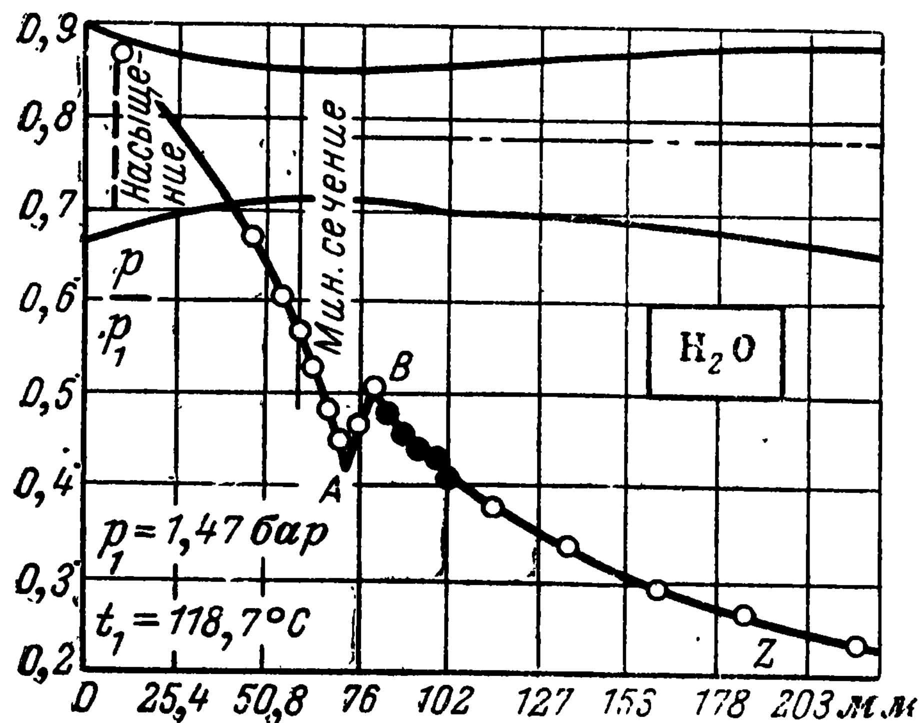


Рис. 7-13.

Скачок уплотнения представляет собой необратимый процесс, сопровождающийся увеличением энтропии и вызывающий поэтому дополнительную потерю располагаемой полезной работы.

Приращение энтропии в результате скачка можно определить, если воспользоваться расположением $i_2 - i_1$ в ряд по степеням $s_2 - s_1$ и $p_2 - p_1$ в предположении, что изменения параметров состояния в результате скачка невелики (напомним, что индекс 1 относится к состоянию газа перед скачком, а индекс 2 — к состоянию его после скачка).

Имея в виду, что $(\partial i/\partial s)_p = T$, а $(\partial i/\partial p)_s = v$, получаем:

$$i_2 - i_1 = T_1(s_2 - s_1) + v_1(p_2 - p_1) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial p_1}\right)_s (p_2 - p_1)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial s_1}\right)_p (s_2 - s_1)(p_2 - p) +$$
$$+ \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p_1^2}\right)_s (p_2 - p_1)^3 + \ldots$$

С другой стороны, как было показано выше,

$$i_2 - i_1 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)(p_2 - p_1).$$

Заменив в правой части этого выражения объем v_2 через разложение его в ряд по степеням $s_2 - s_1$ и $p_2 - p_1$, получим:

$$i_2 - i_1 = v_1(p_2 - p_1) + 2\left(\frac{\partial v}{\partial p_1}\right)_s (p_2 - p_1)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial s_1}\right)_p (s_2 - s_1)(p_2 - p_1) +$$
$$+ 4\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p_1^2}\right)_s (p_2 - p_1)^3 + \ldots$$

Из сравнения обоих выражений для $i_2 - i_1$ находим:

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{12T_1}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p_1^2}\right)_s (p_2 - p_1)^3. \tag{7-42}$$

Отметим, что это соотношение справедливо только для слабых скачков.

Увеличение энтропии является совершенно обязательным термодинамическим условием возникновения скачка. Для разреженных газов $(\partial v^2/\partial p^2)_s<0$; поэтому согласно (7-42) приращение энтропии s_2-s_1 положительно только при $p_2>p_1$. Из этого следует, в частности, что в теплоизолированном потоке идеальных газов возможны только скачки уплотнения; скачки разрежения должны приводить к уменьшению энтропии и поэтому при течении разреженного газа возникать не могут.

При течении насыщенного водяного пара в соплах кроме скачков уплотнения, определяемых условиями (7-41), могут образовываться еще так называемые конденсационные скачки (рис. 7-13). Эти скачки связаны с возможностью пересыщения водяного пара при расширении его в сопле (которое с большой степенью приближения может считаться адиабатическим) и возникают в результате конденсации пересыщенного пара.

Для конденсационных скачков второе из уравнений (7-41) принимает вид:

$$i_1+\frac{w_1^2}{2}+q=i_2+\frac{w_2^2}{2}, \tag{7-43}$$

где q — есть тепло, выделяющееся при конденсации перенасыщенного пара, отнесенное к 1 *кг*. Остальные уравнения остаются без изменения.

Особенность конденсационных скачков заключается в том, что в отличие от прямых скачков уплотнения, в которых скорость течения за скачком всегда меньше скорости звука, за конденсационным скачком скорость может иметь сверхзвуковое значение.

РАСЧЕТ СОПЛА ЛАВАЛЯ

Расчет сопла Лаваля заключается в определении по заданным исходным данным (а именно: секундному расходу газа или пара G, величинам начальных давления p_1 и температуры T_1, противодавления p') минимального и выходного сечений сопла применительно к условиям расчетного режима течения, т. е. при $p'=p_2$.

Предположим вначале, что течение изоэнтропично. Проведем на i—s диаграмме (рис. 7-14) вертикальную прямую AB от начальной точки $A(p_1, T_1)$ до конечной точки $B(p_2, T_2)$. Линия AB является графическим изображением рассматриваемого изоэнтропического истечения. Определим на прямой AB точку D, в которой скорость течения ω равна скорости звука c. Далее, имея в виду, что в сопле Лаваля скорость течения, равная скорости звука, достигается в наиболее узком (минимальном) сечении сопла, в точке D находим значения энтальпии $i_{кр}$, давления $p_{кр}$, температуры $T_{кр}$ и удельного объема $v_{кр}$ для этого сечения сопла.

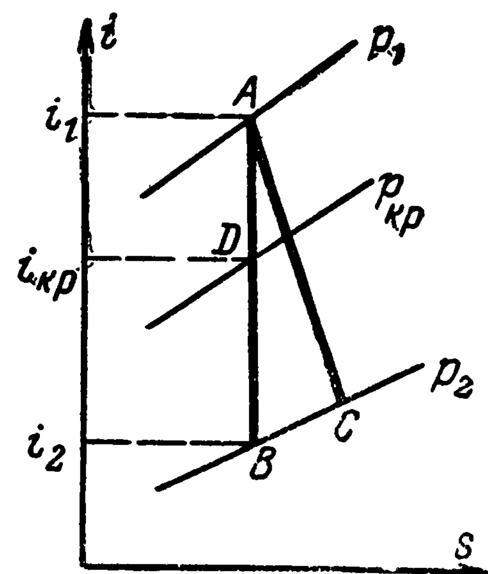


Рис. 7-14.

По найденным значениям скорости в минимальном сечении сопла

$$w_{кр}=\sqrt{2(i_1-i_{кр})+w_1^2}$$

и параметров $p_{кр}$, $T_{кр}$, $v_{кр}$ вычисляем площадь минимального сечения сопла $\Omega_{мин}$ из уравнения неразрывности:

$$\Omega_{мин}=G\frac{v_{кр}}{w_{кр}}.$$

Далее по значению энтальпии в конечной точке B определяем скорость истечения газа из сопла

$$w_2=\sqrt{2(i_1-i_2)+w_1^2}$$

и его удельный объем v_2, а затем вычисляем по уравнению

$$\Omega_2=G\frac{v_2}{w_2}$$

площадь выходного сечения сопла Ω_2.

Зная $\Omega_{мин}$ и Ω_2 и выбрав угол раствора расширяющейся части сопла не более 10—12°, находим длину сопла. Суживающаяся часть сопла берется произвольной формы, однако такой, чтобы она приводила к минимальным потерям на трение.

При истечении разреженных газов и паров расчет сопл Лаваля может производиться без использования $i—s$ диаграммы непосредственно по формулам (7-28), (7-29), (7-30) или (7-31) для $T_{кр}$, $v_{кр}$, $p_{кр}$ и уравнению (7-36) для секундного расхода газа.

При расчете сопла Лаваля с учетом сопротивлений определяют, основываясь на эмпирических значениях коэффициента скорости, конечную точку C процесса на $i—s$ диаграмме (рис. 7-14) и проводят предполагаемую линию процесса AC. Положение точки C находят из следующих условий: 1) давление в точке C равно $p_2=p'$, т. е. точка C лежит на изобаре $p=p'$; 2) энтальпия $i_C=i_{2д}$ в точке C согласно уравнению (7-40) равна:

$$i_{2д} = (1-\varphi^2)\, i_1 + \varphi^2 i_2 + (1-\varphi^2)\frac{w_1^2}{2}.$$

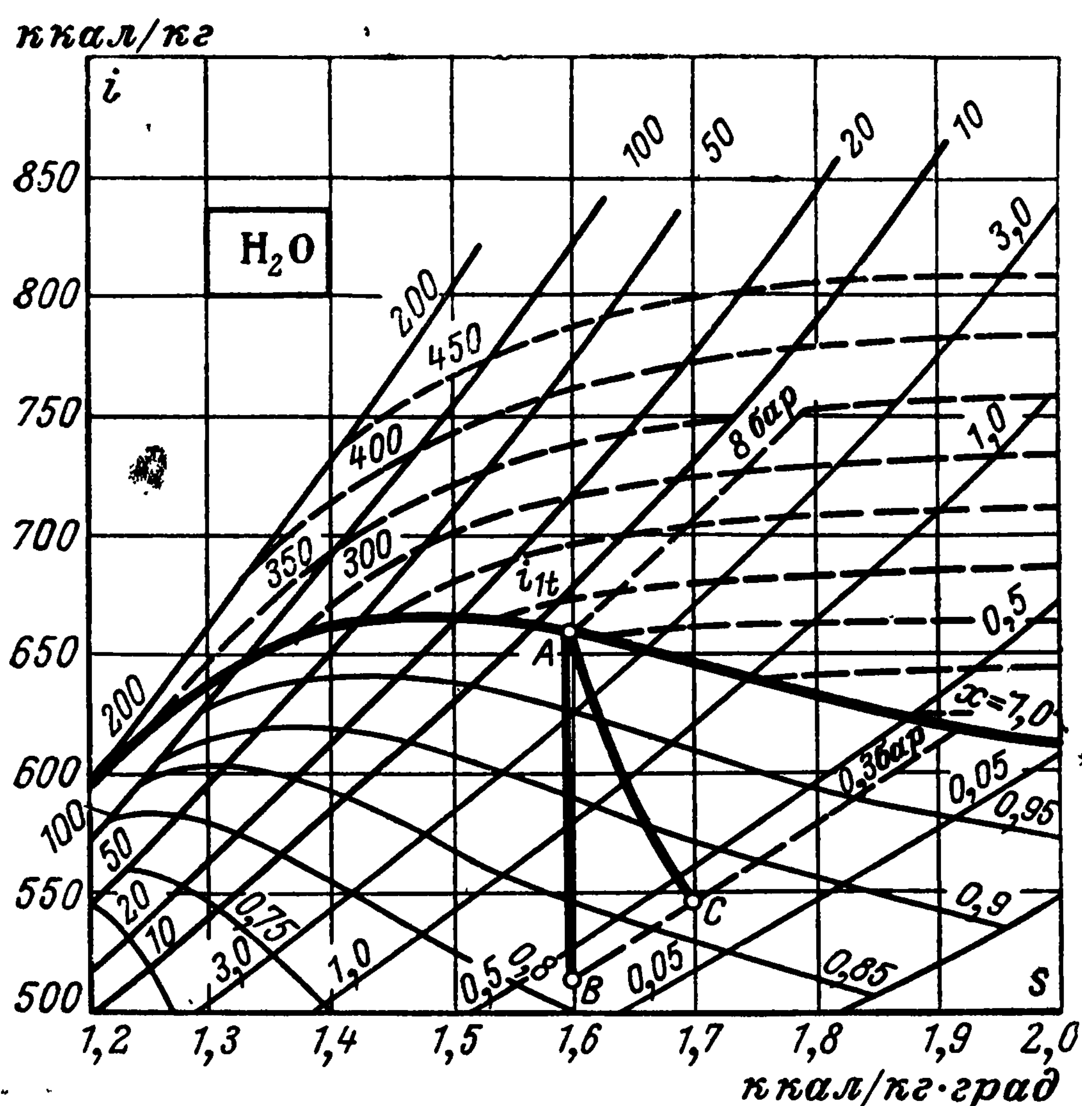


Рис. 7-15.

Далее определяют тем же методом, что и при изоэнтропическом течении, значения $p_{кр}$, $v_{кр}$, $w_{кр}$ и рассчитывают по уравнению неразрывности площадь критического, а затем и выходного сечений сопла.

При течении с сопротивлением скорость течения, равная местной скорости звука, достигается не в минимальном сечении сопла, а на некотором расстоянии (вообще небольшом) от него, в начале расширяющейся части сопла; поэтому $\Omega_{кр}$ будет несколько (весьма незначительно) больше $\Omega_{мин}$.

Сделаем несколько замечаний, относящихся к истечению насыщенных водяных паров через сопла. Как показывает опыт, пар, находящийся перед соплом в насыщенном состоянии, конденсируется при течении с некоторым запозданием, т. е. переходит сначала в пересыщенное состояние. Конденсация водяного пара, в результате которой степень сухости достигает равновесного при данных условиях значения, происходит обычно (при не очень больших начальных давлениях) за минимальным сечением сопла, т. е. после того как достигнута критическая скорость, и притом очень быстро, с образованием конденсационного скачка уплотнения[1] (участок AB на рис. 7-13). Поэтому при расчетах сопл Лаваля для водяного пара необходимо принимать во внимание, что пар в суживающейся части и в начале расширяющейся части сопла является перенасыщенным (переохлажденным).

Пусть, например, требуется рассчитать сопло Лаваля для случая истечения насыщенного водяного пара. На входе он сухой насыщенный при давлении $p_1=8{,}0$ *бар* и температуре $t_1=t_s=170{,}4$° С; давление среды, в которую происходит истечение, равно $p'=0{,}30$ *бар*, а расход пара G через сопло должен составлять 0,5 *кг/сек*.

[1] Конденсация водяного пара начинается обычно при степенях пересыщения (т. е. отношении p/p_s), близких к 6. Такая высокая степень пересыщения достигается лишь при значительном расширении пара, т. е. за минимальным сечением сопла.

Отложим на $i—s$ диаграмме точку A, изображающую начальное состояние пара (на входе в сопло) (рис. 7-15). Если течение происходит без потерь энергии, то процесс изменения состояния пара изобразится вертикальной линией AB, идущей из точки A до пересечения с изобарой $p_2=p'$; точка B соответствует конечному состоянию пара на выходе из сопла. Как видно на рисунке, пар в выходном сечении сопла является влажным.

Согласно сказанному ранее пар в суживающейся части и горловине сопла находится в перенасыщенном состоянии. Учитывая сравнительно малое давление пара, примем, что состояние пара от входного до минимального сечения меняется по адиабате $pv^k=p_1v_1^k$, где k в соответствии со сказанным в § 7-2 берется для критического сечения. Для выбора числового значения k имеются следующие три возможности: 1) воспользоваться формулой (6-91) для k на кривой насыщения; 2) принять для k рекомендуемое Цейнером значение показателя адиабаты насыщенного водяного пара, равное 1,135; 3) считать k таким же, как и для перегретого водяного пара, т. е. 1,30.

Предположим сначала, что k определяется формулой (6-91).

Имея в виду, что [как это следует из формулы (7-28)] $T_{кр}$ составляет примерно $0{,}9T_1$, задаемся примерным значением $T_{кр}=400°$ К и находим по формуле (6-91)

$$k=\frac{1}{1-\frac{2\cdot 8{,}314\cdot 400}{18\cdot 2\,183}}=1{,}20.$$

Величину $r=2\,183$ *кдж/кг* находим из таблиц для водяного пара [1] при температуре $T_{кр}=400°$ К.

Для расчета $T_{кр}$, $p_{кр}$, $v_{кр}$ воспользуемся уравнением (7-28):

$$T_{кр}=\frac{2}{k+1}T_1=404°\text{ К*};$$

$$p_{кр}=\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}p_1=0{,}560p_1=4{,}48\ бар;$$

$$v_{кр}=\frac{RT_{кр}}{p_{кр}}=0{,}417\ м^3/кг.$$

Скорость в критическом сечении сопла $w_{кр}$ равняется:

$$w_{кр}=\sqrt{kRT_{кр}}=473\ м/сек.$$

Минимальное сечение сопла должно быть равно:

$$\Omega_{мин}=Gv_{кр}/w_{кр}=441\ мм^2.$$

Определим теперь параметры пара в выходном сечении сопла. Имея в виду, что $p_2=0{,}3$ *бар*, находим по $i—s$ диаграмме температуру и энтальпию в точке B:

$$T_2=342°\text{ К};\qquad i_2=2\,246\ кдж/кг.$$

Удельный объем v_2 можно найти при помощи $i—s$ диаграммы. Более точно это можно сделать, воспользовавшись таблицами, попутно проверив и величину конечной энтальпии, взятую по диаграмме. Для этого при давлении $p_2=0{,}3$ *бар* в таблицах находим значения параметров на пограничных линиях:

$$s'_2=0{,}944\ кдж/кг\cdot°К;\ s''_2=7{,}769\ кдж/(кг\cdot°К);$$

$$v'_2=0{,}001\ м^3/кг;\ v''_2=5{,}226\ м^3/кг;$$

$$i'_2=289\ кдж/кг;\ i''_2=2\,625\ кдж/кг.$$

---

[1] Авторы пользовались книгой М. П. Вукаловича «Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара», изд-во «Энергия», 1965.

* Это значение $T_{кр}$ практически совпадает с принятым вначале значением $T_{кр}=400°$ К. При несовпадении значений нужно было бы взять новое предполагаемое значение $T_{кр}$ и повторить расчет снова.

Теперь подсчитываем x_2, v_2 и i_2, учитывая, что по причине изоэнтропичности процесса $s_2=s''_1=6{,}663$ *кдж/(кг·°К)*:

$$x_2=\frac{s_2-s'_2}{s''_2-s'_2}=\frac{6{,}663-0{,}944}{7{,}769-0{,}944}=0{,}838;$$

$$v_2=(1-x_2)\,v'_2+x_2v''_2=0{,}162\cdot 0{,}001+0{,}838\cdot 5{,}226=4{,}38\ \textit{м}^3/\textit{кг};$$

$$i_2=(1-x_2)\,i'_2+x_2i''_2=0{,}162\cdot 289+0{,}838\cdot 2\,625=2\,246\ \textit{кдж/кг}.$$

Находим скорость истечения w_2 пара из сопла:

$$w_2=\sqrt{2\,000\,(i_1-i_2)}=\sqrt{2\,000\,(2\,769-2\,246)}=1\,023\ \textit{м/сек}.$$

Здесь $i_1=i''_1=2\,769$ *кдж/кг* найдена в таблицах при $p_1=8$ *бар*.

По найденному значению w_2 вычисляем выходное сечение сопла Ω:

$$\Omega_2=\frac{Gv_2}{w_2}=\frac{0{,}5\cdot 4{,}38\cdot 10^6}{1\,023}=2\,140\ \textit{мм}^2.$$

Выбрав угол раствора расширяющейся части сопла $\alpha=10°$, находим длину расширяющейся части:

$$l=\frac{\sqrt{\dfrac{4\Omega_2}{\pi}}-\sqrt{\dfrac{4\Omega_{\text{мин}}}{\pi}}}{2\,\mathrm{tg}\,\dfrac{\alpha}{2}}=157\ \textit{мм}.$$

Скорость звука в выходном сечении сопла может быть вычислена по общей формуле для скорости звука c. Чтобы определить $(\partial p/\partial v)_s$, возьмем на линии $s=s_1$ (т. е. на прямой AB) точку, близлежащую к B, например точку, в которой $p=0{,}32$ *бар*.

В этой точке согласно таблицам

$$x=\frac{s''_1-s'}{s''-s'}=\frac{6{,}663-0{,}963}{7{,}745-0{,}963}=0{,}841;$$

$$v=0{,}159\cdot 0{,}001+0{,}841\cdot 4{,}922=4{,}14\ \textit{м}^3/\textit{кг}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s\approx\left(\frac{\Delta p}{\Delta v}\right)_s=\frac{(0{,}32-0{,}30)\cdot 10^5}{4{,}14-4{,}38}=-8\,330\ \textit{кг}^2/\textit{м}^4\cdot\textit{сек}^2.$$

Подставив значения $(\partial p/\partial v)_s$ и v_2 в формулу для c, получим:

$$c_2=\sqrt{-v_2^2\,(\partial p/\partial v)_s}=\sqrt{4{,}38^2\cdot 8\,330}=400\ \textit{м/сек},$$

т. е. скорость истечения в 2,56 раза больше скорости звука в выходном сечении сопла.

Если принимать значение k по Цейнеру, т. е. считать $k=1{,}135$, то, как показывает сравнение с опытом, действительный расход пара через сопла оказывается всегда большим, чем рассчитанный по формуле (6-91) при данном значении k. Так, например, при истечении сухого насыщенного водяного пара начального давления $p_1=8$ *бар* действительный расход пара по опытам Бендемана равен не $0{,}635\Omega_{\text{мин}}\sqrt{p_1/v_1}$, как это должно было бы быть на основании формулы (7-37) при значении $k=1{,}135$, а $0{,}645\Omega_{\text{мин}}\sqrt{p_1/v_1}$. Можно было бы взять значение k такое же, как для перегретого водяного пара, т. е. 1,3; в этом случае G было бы равно $0{,}666\sqrt{p_1/v_1}$, что также не согласуется с опытом.

Если вычислить значение k для насыщенного и перенасыщенного водяного пара по формуле (6-91) и отнести его в формулах (7-28)—(7-37) к температуре $T_{\text{кр}}$ (т. е. брать k для критического сечения), то G в рассмотренном случае получится $0{,}648\sqrt{p_1/v_1}$, что почти совпадает с опытом. На этом основании изложенную выше методику расчета сопл можно рассматривать как более точную и рекомендовать для практического использования.

Учтем теперь влияние сопротивлений на истечение пара. При наличии сопротивлений процесс течения изображается линией AC, лежащей справа от AB. Предположим, что коэффициент скорости φ постоянен вдоль сопла[1] и равен 0,94. Чтобы найти

---

[1] Коэффициент скорости вообще меняется вдоль сопла, и поэтому при определении размеров сопла, например, минимального сечения надо было бы брать значение φ, соответствующее этому сечению.

размеры сопла для заданного расхода пара G, определим сечение сопла, в котором давление пара имеет то же значение, что и в минимальном сечении сопла при истечении без сопротивления, т. е. $p=p_{кр}$ (в дальнейшем все величины, относящиеся к течению без трения, будут сопровождаться индексом 0).

Скорость течения пара в рассматриваемом сечении будет меньше скорости звука и равна:

$$w = \varphi w^0_{кр} = 0{,}94 \cdot 473 = 445 \text{ м/сек.}$$

Температуру пара в этом сечении найдем из уравнения (7-25), написанного в иной форме:

$$\frac{kR}{k-1} T + \frac{\varphi^2 (w^0_{кр})^2}{2} = \frac{kR}{k-1} T^0_{кр} - \frac{(w^0_{кр})^2}{2}.$$

Так как $w^0_{кр} = \sqrt{kRT^0_{кр}}$, то отсюда находим:

$$T = \left[(1-\varphi^2)\frac{k-1}{2} + 1\right] T^0_{кр} = \left[(1-0{,}94^2)\frac{1{,}2-1}{2} + 1\right] 404 = 409^\circ \text{ К.}$$

Удельный объем в рассматриваемом сечении будет:

$$v_{2д} = \frac{RT}{p^0_{кр}} = 0{,}421 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Отсюда находим величину рассматриваемого сечения сопла:

$$\Omega = \frac{Gv}{w} = 473 \text{ мм}^2.$$

Так как при течении с сопротивлением скорость звука достигается за минимальным сечением сопла, т. е. на начальном участке расширяющейся части сопла, а расход пара ограничивается наименьшим сечением сопла, то найденное значение Ω следует принять за минимальное сечение сопла, т. е.

$$\Omega_{мин} = 473 \text{ мм}^2.$$

Скорость истечения пара из сопла будет равна:

$$w_{2д} = \varphi w_2 = 0{,}94 \cdot 1\,023 = 962 \text{ м/сек,}$$

а энтальпия $i_{2д}$ в выходном сечении сопла (т. е. при $p_1=0{,}3$ *бар*)

$$i_{2д} = i_2 + (1-\varphi)^2 \frac{w_2^2}{2} = 2\,309 \text{ кдж/кг.}$$

По значению i_2 с помощью термодинамических таблиц находим:

$$x_2 = \frac{i_{2д} - i'_2}{i''_2 - i'_2} = \frac{2\,309 - 289}{2\,625 - 289} = 0{,}865;$$

$$v_{2д} = (1-x_2)\,v'_2 + x_2 v''_2 = 0{,}135 \cdot 0{,}001 + 0{,}865 \cdot 5{,}226 = 4{,}52 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Выходное сечение сопла будет равно:

$$\Omega_2 = \frac{Gv_{2д}}{w_{2д}} = \frac{0{,}5 \cdot 4{,}52 \cdot 10^6}{962} = 2\,350 \text{ мм}^2.$$

СОПЛА С КОСЫМ СРЕЗОМ

Ранее мы убедились, что в суживающихся соплах, плоскость выходного сечения которых перпендикулярна оси сопла, скорость истечения не может быть больше скорости звука. Кроме этих так называемых нормальных сопл с прямым срезом существуют еще суживающиеся

сопла с косым срезом, в которых плоскость выходного сечения не перпендикулярна к оси сопла (рис. 7-16).

Течение газа в суживающихся соплах с косым срезом отличается рядом особенностей, которые делают возможным достижение в этих соплах сверхзвуковых скоростей истечения.

При больших противодавлениях выходящая из сопла струя газа направлена по оси сопла (составляющей с плоскостью среза угол α). В этом случае истечение газа из сопла с косым срезом вполне аналогично истечению из суживающегося сопла с прямым срезом, и, в частности, давление газа в наиболее узком сечении CD равняется наружному давлению, а скорость истечения меньше или в крайнем случае равна скорости звука.

Рис. 7-16.

При малых противодавлениях направление течения газа в выходной части сопла изменяется: газовая струя отклоняется от оси сопла на угол δ тем больший, чем меньше противодавление. В результате этого сечение струи возрастает, давление уменьшается, а скорость истечения соответственно увеличивается, достигая сверхзвуковой величины. Поворот выходящей из сопла струи газа вокруг точки C (вниз) сопряжен с необходимостью выравнивания давлений в струе и окружающей среде, что и достигается путем расширения струи при повороте.

При некотором противодавлении p', меньшем βp_1, угол поворота струи достигает такого значения, при котором давление в плоскости косого среза повсюду равно наружному давлению; этот режим истечения называется расчетным.

Действие сопл с косым срезом при малых противодавлениях вследствие расширения струи (из-за поворота струи на выходе из сопла) аналогично действию сопл Лаваля, чем и объясняется возможность получения в этих соплах сверхзвуковых скоростей. В наиболее узком сечении сопла с косым срезом (сечение CD) скорость течения газа меньше местной скорости звука (при больших противодавлениях) или равна ей (при малых противодавлениях); в последнем случае давление газа в сечении CD равно критическому.

При сверхзвуковом режиме истечения между скоростью газа $w_{кр}$ в наиболее узком сечении CD и скоростью истечения w_2 в выходном сечении сопла имеется следующее очевидное соотношение:

$$\frac{w_{кр}\Omega_{мин}}{v_{кр}}=\frac{w_2\Omega_2}{v_2}\sin(\alpha+\delta), \tag{7-44}$$

причем

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_{мин}}=\frac{1}{\sin\alpha}.$$

В остальном расчет сопл с косым срезом при сверхзвуковых скоростях истечения аналогичен расчету сопл Лаваля.

7-5. ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ ПО ДЛИННЫМ ТРУБАМ

УРАВНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Пусть по длинной теплоизолированной цилиндрической трубе с постоянным диаметром D движется вязкий газ.

Уравнения стационарного турбулентного течения вязкого газа по цилиндрической трубе в предположении, что теплообмен между газом и внешней средой отсутствует,

а газ удовлетворяет уравнению Клапейрона — Менделеева и имеет постоянную теплоемкость, согласно (7-23), (7-18), (7-14) и (7-4) примут вид:

$$c_p dT + w dw = 0;$$

$$\frac{w}{v} dw + dp = -\frac{\xi w^2}{2Dv} dz;$$

$$p\, dv + v\, dp = R\, dT;$$

$$\frac{dw}{w} - \frac{dv}{v} = 0.$$

Здесь ξ — коэффициент сопротивления трубы, зависящий от числа Рейнольдса $\mathrm{Re} = wD/\nu$. При числах Рейнольдса, не превышающих 10^5,

$$\xi = 0{,}3164/\mathrm{Re}^{0{,}25}.$$

Чтобы найти значение скорости течения w, подставим во второе уравнение значение $w\, dw$ из первого уравнения

$$c_p\, dT - v\, dp = \xi w^2/2D\, dz.$$

Воспользуемся далее первым, третьим и четвертым уравнениями и получим:

$$v\, dp = R\, dT - RT \frac{dw}{w};$$

$$dT = -\frac{1}{c_p} w\, dw.$$

Подставив найденные значения $v\, dp$ и dT во второе уравнение, найдем:

$$w d w - \frac{R}{c_p} w\, dw - \frac{RT}{w} dw = -\frac{\xi w^2}{2D} dz$$

или после преобразований, имея в виду, что $c_p = \frac{k}{k-1} R$,

$$\frac{1}{w}(w^2 - kRT)\frac{dw}{dz} = -\frac{k\xi w^2}{2D}.$$

Величина kRT представляет собой квадрат местной скорости звука c^2; поэтому полученное уравнение может быть переписано в виде

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dz} = -\frac{k\xi w^2}{2D}. \qquad (7\text{-}45)$$

Из уравнения (7-45) следует, что при скорости течения, меньшей скорости звука, $dw/dz > 0$, т. е. газ движется по трубе с ускорением. При $w > c$ производная $dw/dz < 0$ и движение газа является замедленным.

При скорости течения, равной скорости звука, т. е. в случае $w = c$, производная dw/dz обращается в бесконечность. Так как $\frac{1}{w}\frac{dw}{dz} = \frac{1}{v}\frac{dv}{dz}$, то при $w = c$ обращаются в бесконечность также производные dv/dz, dT/dz и производная dp/dz, равная $\frac{R}{v}\frac{dT}{dz} - \frac{RT}{v^2}\frac{dv}{dz}$.

Знаки производных dT/dz и dw/dz противоположны. При $w < c$ производная dT/dz отрицательна, а при $w > c$ — положительна; такой же знак имеет и производная dp/dz.

В качестве примера вычислим падение давления вдоль трубы круглого сечения, по которой изотермически течет вязкий идеальный (т. е. подчиняющийся уравнению Клапейрона — Менделеева) газ.

Согласно основным уравнениям течения при $T = \mathrm{const}$ скорость течения постоянна и следовательно:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{\xi w^2}{2vD}.$$

Подставив значение ξ, получим:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{w^2}{2vD}\frac{0{,}3164}{\sqrt[4]{\frac{wD}{\nu}}}.$$

Учитывая, что секундный расход газа через трубу $G = \frac{\pi D^2}{4} - \frac{w}{v}$ постоянен, находим, что dp/dz равняется:

$$\frac{dp}{dz} = Bv^{3/4},$$

где $B = 2^{5/2} \cdot 0{,}3164\, G^{7/4}\eta^{1/4}\pi^{-7/4} D^{-19/4}$.

Но $v = \frac{RT}{p}$; поэтому

$$\frac{dp}{dz} = -(BRT)\frac{1}{p}.$$

Отсюда следует:

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{BRT}{2} z.$$

КРИЗИС ТЕЧЕНИЯ

Рассмотрим стационарное движение газа по трубе при скорости на входе, меньшей местной скорости звука, т. е. $w_1 < c_1$. Согласно уравнению (7-45) скорость движения газа вдоль трубы непрерывно возрастает, удельный объем v увеличивается, а давление p и температура T, а следовательно, и местная скорость звука c непрерывно убывают.

Выберем в качестве независимой переменной, характеризующей рассматриваемое течение газа, скорость w и будем рассматривать все термодинамические параметры газа как функции w.

Из уравнения $ds = dq_{\text{тр}}/T$ следует, что зависимость энтропии текущего газа от скорости течения имеет вид:

$$\frac{ds}{dw} = \frac{\xi w^2}{2DT\frac{dw}{dz}}.$$

Подставив сюда значение dw/dz из уравнения (7-45), получим:

$$\frac{ds}{dw} = -\frac{w^2 - c^2}{kTw}. \tag{7-46}$$

Из этого уравнения видно, что пока скорость w остается меньше местной скорости звука c, производная ds/dw имеет положительный знак, т. е. энтропия газа растет вместе со скоростью течения. В точке, где $w = c$ (значения z, w и c в этой точке мы будем обозначать через z^*, w^*, c^*), ds/dw обращается в нуль, а при дальнейшем возрастании скорости, т. е. при $w > c^*$, производная ds/dw должна стать отрицательной. Таким образом, энтропия s движущегося газа, рассматриваемая как функция скорости течения, при $w^* = c^*$ должна достигать максимума.

Этот результат показывает, что в трубе постоянного сечения с сопротивлением и при отсутствии отвода тепла непрерывный переход через скорость звука (т. е. от дозвуковой скорости течения к сверхзвуковой) невозможен. В самом деле, допустим, что скорость течения газа в трубе достигла значения w', большего местной скорости звука c. Так как точка $w^* = c^*$ является точкой максимума функции $s(w)$, то $s' < s^*$, т. е. при переходе через точку $w^* = c^*$ энтропия должна уменьшаться. Но это невозможно, так как при теплоизолированном течении по трубе с сопротивлением энтропия газа по самой природе реальных процессов может только возрастать, но не убывать. Это и означает, что переход через скорость звука в трубе постоянного сечения неосуществим, т. е. при $w^* = c^*$ имеет место «кризис» течения, а сама скорость w^* есть критическая скорость течения $w_{\text{кр}}$. Как показывает опыт, течение газа по достижении критического значения скорости $w_{\text{кр}}$ (равного местной скорости звука c) превращается из стационарного в нестационарное, или пульсирующее, т. е. в потоке газа при переходе через критическое значение скорости развиваются интенсивные колебания, приводящие к значительным потерям энергии движения и в конечном счете к возрастанию энтропии газа.

В точке «кризиса» течения производная dw/dz имеет согласно уравнению (7-45) бесконечно большое значение. Следует отметить, что условия $w^*=c^*$, $dw/dz=\infty$, характеризующие «кризис» течения в цилиндрической трубе с сопротивлением, одинаковы с условиями для выходного сечения суживающегося сопла при критическом режиме истечения. Совпадение этих условий объясняется тем, что они выражают один и тот же физический факт, а именно: невозможность в обоих случаях непрерывного перехода через скорость звука.

В предельном состоянии течения (т. е. в точке «кризиса»), где $w^*=c^*$, а $dw/dz=\infty$, производные всех термодинамических параметров по координате z принимают бесконечно большое значение:

$$\frac{dp}{dz^*} \to -\infty; \quad \frac{dT}{dz^*} \to -\infty; \quad \frac{dv}{dz^*} \to \infty,$$

за исключением производной энтропии, которая остается конечной и равной

$$\frac{ds}{dz^*} = \frac{\xi w^{*2}}{2DT^*}.$$

По соотношению абсолютных величин изменений термодинамических параметров этот случай вполне эквивалентен тому, когда производные dp/dz, dT/dz, dv/dz имеют конечные значения, а ds/dz равняется нулю, что имеет место при изоэнтропическом процессе. В частности, производная $dT^*/ds^* \longrightarrow \infty$, т. е. кривая процесса в $T—s$ координатах, имеет в предельном состоянии вертикальную касательную. Поэтому в предельном состоянии течения процесс изменения состояния газа практически не отличается, несмотря на наличие трения, от изоэнтропического.

Если применить к рассматриваемому течению газа с трением понятие политропического процесса, то из вышеизложенного вытекает, что показатель политропы является переменной величиной, меняющейся от точки к точке, причем с приближением скорости течения к критической (т. е. к местной скорости звука) значение показателя политропы n стремится к показателю адиабаты k.

Последнее положение можно доказать и непосредственно. Сделаем это для случая, когда в трубе течет идеальный газ.

Воспользуемся уравнением сохранения энергии

$$di + w\,dw = 0,$$

которое с помощью уравнения неразрывности $w/v = \mathrm{const}$ можно преобразовать к виду

$$di + w^2 \frac{dv}{v} = 0.$$

Так как

$$di = c_p\,dT = \frac{k}{k-1} R\,dT = \frac{k}{k-1}(p\,dv + v\,dp),$$

то основное уравнение преобразуется:

$$\frac{k}{k-1}(p\,dv + v\,dp) + w^2 \frac{dv}{v} = 0.$$

Если процесс изменения состояния текущего газа считать политропическим, то после дифференцирования уравнения $pv^n = \mathrm{const}$ и некоторого упрощения получается следующее выражение:

$$v\,dp = -np\,dv.$$

Подставив значение $v\,dp$ в предыдущее уравнение и умножим его на v:

$$kpv\frac{n-1}{k-1} - w^2 = 0.$$

Но $kpv = c^2$. Если считать, что в некотором сечении газ достигает звуковой скорости, то $c^2 = w^2$ и, следовательно,

$$\frac{n-1}{k-1} - 1 = 0.$$

Отсюда вытекает, что $n=k$, т. е. что в тот момент, когда скорость течения газа становится равной местной скорости звука, показатель политропы действительно делается равным показателю адиабаты.

ПРЕДЕЛЬНАЯ ДЛИНА ТРУБЫ

При стационарном течении вязкого газа в трубе постоянного сечения с начальной скоростью, меньшей скорости звука, скорость течения возрастает до тех пор, пока газ не достигнет местной скорости звука.

Скорость звука достигается газом на участке трубы определенной длины, которая будет тем меньше, чем больше начальная скорость течения газа (по отношению к скорости звука во входном сечении трубы). Длина участка трубы, на котором газ достигает скорости звука, называется предельной длиной трубы. При прочих равных условиях предельная длина трубы обратно пропорциональна коэффициенту сопротивления трубы.

В сечении трубы, отстоящем от начала трубы на расстоянии, равном предельной длине, скорость течения газа равна скорости звука. При переходе за это сечение скорость газа не возрастает, но зато изменяется характер течения и последнее превращается из стационарного в нестационарное (пульсирующее).

Аналогичный вывод имеет силу и для стационарного движения газа по трубе постоянного сечения с начальной сверхзвуковой скоростью. В этом случае скорость газа вдоль трубы непрерывно убывает, пока, наконец, не достигнет скорости звука. Непрерывный переход через скорость звука от сверхзвуковой скорости к дозвуковой в трубе постоянного сечения, так же как и непрерывный переход от дозвуковой скорости к сверхзвуковой, невозможен, и поэтому по достижении скорости звука движение газа из стационарного переходит в нестационарное.

Если длина трубы, через которую происходит истечение газа, меньше предельной длины, то давление газа в выходном сечении трубы равно давлению среды, в которую происходит истечение газа, и всякое изменение внешнего давления приводит к перераспределению давлений и скоростей течения внутри трубы. В трубе предельной длины давление газа в выходном сечении может быть больше давления окружающей среды. Уменьшение внешнего давления в этом случае никак не сказывается на процессе течения газа в трубе и не вызывает увеличения скорости газа на выходе из трубы.

ГРАФИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ТЕЧЕНИЯ

Помимо аналитического решения задачи о движении вязкого газа по теплоизолированной трубе постояного сечения возможен графический метод, рассмотрение которого представляет известный интерес.

В этом методе решение задачи о движении газа осуществляется путем построения на i—s диаграмме линий

$$\frac{w}{v} = \text{const},$$

соответствующих различным значениям отношения G/Ω или, так как для одной и той же трубы Ω не меняется, различным значениям секундного расхода газа. Воспользовавшись начальными значениями энтальпии i_1 и давления p_1 газа, отмечают на i—s диаграмме точку, отвечающую начальному состоянию газа. После этого задают произвольно какое-либо значение энтальпии газа i и по уравнению

$$i + \frac{w^2}{2} = i_1 + \frac{w_1^2}{2},$$

в котором w_1 определяется по выбранному значению G, вычисляют величину w. После того как значение w найдено, определяют при помощи уравнения неразрывности удельный объем $v = \frac{v_1}{w_1} w$, соответствующий заданному i, а по уравнению состояния или по i—s диаграмме данного газа вычисляют значение p. По определенной таким образом величине p находят соответствующую точку линии $w/v = \text{const}$ как точку пересечения кривых $p = \text{const}$ и $i = \text{const}$.

Задавая различные значения i и выполняя указанные построения, получают некоторую кривую, которая и описывает изменение состояния газа при течении его по трубе (рис. 7-17). Построив ряд линий $w/v = \text{const}$, отвечающих разным значениям секундного расхода G, получим картину, изображенную на рис. 7-18. Каждая из линий должна заканчиваться в точке, где касательная перпендикулярна оси абсцисс; на i—s диаграмме эта точка обозначена буквой B. Продолжать линию за точку B лишено смысла, так как после точки B линия загибается влево, в сторону уменьшения энтропии, что в действительном процессе течения не может иметь места. Участок AB этой линии описывает изменение состояния газа при течении его по трубе с сопротивлением от начального состояния A до состояния B, соответствующего состоянию газа в конце участка трубы, длина которого равна предельной длине трубы. Верхние кривые на рис. 7-18 отвечают сверхзвуковым скоростям на входе в трубу, а нижние — дозвуковым скоростям газа. В предельных точках B всех этих линий (на рис. 7-18 через предель-

ные точки проведена кривая, обозначенная пунктиром) скорость течения равна критической скорости, т. е. местной скорости звука.

Из способа построения линий $w/v=\text{const}$ видно, что ход этих линий не зависит от численного значения коэффициента сопротивления трубы ξ, т. е. данная линия имеет тот же самый вид при любом значении ξ (действительно, при описываемом выше способе нахождения отдельных точек этой линии ни в одно из уравнений, которыми мы пользовались, величина ξ не входила). Но отсюда следует, что и положение предельных точек этой линии также не зависит от сопротивления трубы, а следовательно, не будет зависеть от сопротивления трубы и значение энтропии s, достигаемое газом на выходе из трубы предельной длины.

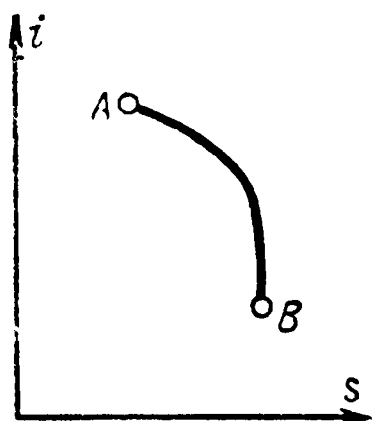


Рис. 7-17.

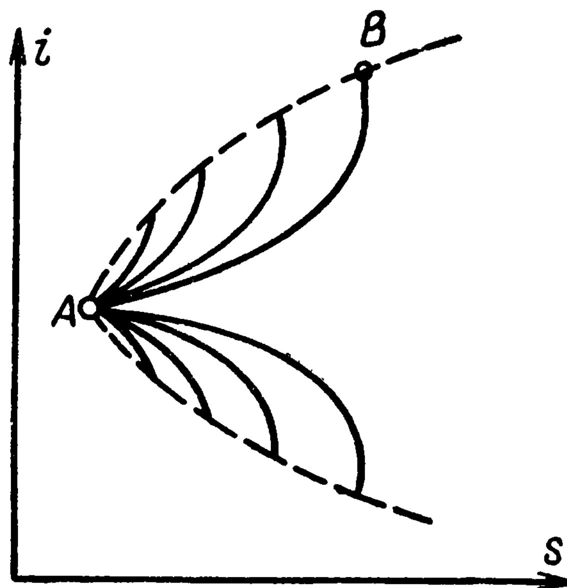


Рис. 7-18.

Таким образом, каково бы ни было сопротивление трубы, но если газ достигает при истечении из трубы скорости звука, его энтропия возрастает на некоторую постоянную величину, не зависящую от величины сопротивления (т. е. от коэффициента сопротивления трубы). При этом чем меньше коэффициент сопротивления, тем больше предельная длина трубы и наоборот.

ТЕЧЕНИЕ ПО ТРУБЕ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛООБМЕНА И СОВЕРШЕНИИ ПОЛЕЗНОЙ ВНЕШНЕЙ РАБОТЫ

В том случае, если труба не теплоизолирована и, следовательно, происходит теплообмен между окружающей трубу средой и текущим газом, а последний, кроме того, производит техническую работу над внешним объектом работы, уравнения течения идеального газа имеют вид:

$$c_p\,dT+w\,dw=\left(\frac{4qv}{Dw}-l'_{\text{тех}}\right)dz;$$

$$-w\,dw-v\,dp=\frac{\xi w^2}{2D}\,dz;$$

$$p\,dv+v\,dp=R\,dT;$$

$$\frac{dw}{w}-\frac{dv}{v}=0.$$

После несложных преобразований, аналогичных тем, которые были проделаны в начале настоящего параграфа, получим:

$$\frac{1}{w}(w^2-c^2)\frac{dw}{dz}=-K\left(\frac{\xi w^2}{2D}+\frac{k-1}{k}\,\frac{4v}{Dw}q-\frac{k-1}{k}l'_{\text{тех}}\right). \qquad (7\text{-}47)$$

Здесь $q=-\lambda\frac{\partial T}{\partial n}$ — плотность теплового потока (т. е. количество тепла, передаваемого за единицу времени единицей площади стенки трубы текущему газу); в данном сечении трубы

$$q=\alpha\left(T_c-T-\frac{w^2}{2c_p}\right);$$

α — коэффициент теплоотдачи, *вт/(м²·град)*; T_c — температура стенки.

Коэффициент теплоотдачи α связан с коэффициентом сопротивления ξ следующим соотношением, вытекающим из теории теплопередачи:

$$\mathrm{Nu} = \frac{\xi}{8} \Pr \mathrm{Re} \qquad (7\text{-}48)$$

или, так как

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha D}{\lambda}, \quad \Pr = \frac{\nu c_p}{\lambda v},$$

$$\mathrm{Re} = \frac{wD}{\nu},$$

то

$$\alpha = \frac{\xi w c_p}{8v} = \frac{kR}{8(k-1)} \frac{\xi w}{v}.$$

Эта формула относится только к конвективному теплообмену и не учитывает других видов теплопередачи.

Величина $l'_{\text{тех}}$ представляет собой полезную внешнюю работу, производимую 1 *кг* протекающего газа над внешним объектом работы за единицу времени в данном сечении трубы.

Предположим вначале, что $l'_{\text{тех}}=0$. Тогда, воспользовавшись приведенным выше выражением для α, найдем, что в случае конвективного теплообмена правая часть уравнения (7-47) равняется:

$$-\frac{k\xi}{2D}\left[\frac{k-1}{2k} w^2 + R(T_c - T)\right];$$

при $w = c$ она равна:

$$-\frac{\xi k R}{2D}\left[\frac{k-1}{2} T + T_c\right].$$

При $q = 0$ сумма $c_p T + \frac{w^2}{2}$ равняется, как это видно из первого уравнения, $c_p T_1 + \frac{w_1^2}{2}$, где T_1 и w_1 — начальные значения температуры и скорости течения газа на входе в трубу. Из выражения для q также видно, что при $q = 0$ должна быть равна нулю разность $T_c - \left(T + \frac{w^2}{c_p}\right)$. Из этого следует, что для того чтобы поток тепла от стенок трубы к газу был равен нулю, температура стенок трубы должна быть постоянной и равной:

$$T_c = T_1 + \frac{w_1^2}{2c_p}.$$

Из уравнения (7-47) далее видно, что при $l'_{\text{тех}}=0$ и $q > 0$ правая часть уравнения, т. е. сумма $\frac{k\xi w^2}{2D} + \frac{4(k-1)v}{Dw} q$, нигде не обращается в нуль и поэтому $dw/dz > 0$.

В случае $w_1 > c_1$ производная dw/dz имеет повсюду положительное значение, а при $w = c$ обращается в бесконечность. Следовательно, при подводе тепла к газу, так же как и в отсутствие подвода тепла, имеет место «кризис течения».

При отводе тепла от газа посредством только конвективного теплообмена обязательно имеет место «кризис течения». Это ясно из того, что правая часть уравнения (7-47) при $w = c$ имеет отличное от нуля отрицательное значение, равное $-\frac{\xi k R}{2D}\left(\frac{k-1}{2} T + T_c\right)$.

Если тепло сообщается газу не только посредством конвективного теплообмена, но также другими способами, в том числе за счет имеющихся в потоке внутренних источников, и если тепло сначала подводится к газу (при $w<c$ на входе в трубу) и притом так, что вплоть до сечения трубы, в котором достигается скорость звука, правая часть уравнения (7-47) имеет отрицательный знак, при $w=c$ обращается в нуль и затем становится положительной, то «кризис течения» отсутствует и, следовательно, возможен непрерывный переход через скорость звука.

Непрерывный переход через скорость звука при течении газа по трубе возможен и в самом общем случае, т. е. при $l'_{\text{тех}}\neq 0$. Условия непрерывного перехода через скорость звука и, следовательно, достижения на выходе из трубы постоянного сечения сверхзвуковой скорости (при $w_1<c_1$) следующие:

$$-\frac{\xi}{2D}\left[\frac{k+1}{2k}w^2+R(T_c-T)\right]+l'_{\text{тех}}<0 \text{ при } w<c;$$

$$-\frac{\xi}{2D}\left[\frac{k-1}{2}T+T_c\right]+l'_{\text{тех}}=0 \text{ при } w=c;$$

$$-\frac{\xi}{2D}\left[\frac{k+1}{2k}w^2+R(T_c-T)\right]+l'_{\text{тех}}>0 \text{ при } w>c.$$

Отметим в заключение, что уравнения (7-47) и (7-48) справедливы для всей трубы, за исключением начального участка трубы, имеющего длину l_0. На этом начальном участке профиль скоростей меняется от сечения к сечению, пока не установится характерный для данного режима течения профиль; поэтому начальный участок трубы называют также участком стабилизации движения.

7-6. ПОСТУПАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ ПО ТРУБАМ

В настоящем параграфе рассматриваются так называемые «закрученные» потоки жидкостей и газов, образующиеся, например, при вводе потока в трубу через тангенциальные касательные к внутренней поверхности трубы каналы (рис. 7-19). В таком потоке жидкость (или газ) совершает поступательно-вращательное движение, т. е. одновременно с движением вдоль оси трубы вращается вокруг оси трубы. Скорость

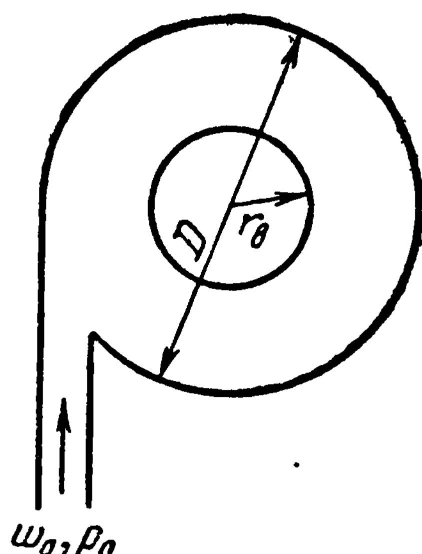


Рис. 7-19.

поступательного движения жидкости вдоль оси трубы в дальнейшем обозначается через w, а скорость вращательного движения — через w_φ. Линии тока, как это будет ясно из дальнейшего, имеют форму винтовых линий.

С подобного рода движением жидкости встречаются в различного рода центробежных устройствах — центробежных форсунках, проточных центрифугах, центробежных холодильниках и т. п.

ТЕЧЕНИЕ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

Предположим, что жидкость лишена вязкости и несжимаема. Тогда, имея в виду, что при стационарном поступательно-вращательном течении жидкости по трубе скорость вращательного движения в силу симметрии движения может зависеть только от радиуса r, а составляющая скорости w_r вдоль радиуса трубы равна нулю, из уравнения неразрывности, которое в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\frac{\partial w_r}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial w_\varphi}{\partial \varphi}+\frac{\partial w_z}{\partial z}+\frac{w_r}{r}=0, \tag{7-49}$$

находим, что

$$\frac{\partial w_z}{\partial z}=0,$$

т. е. скорость поступательного движения жидкости вдоль оси трубы постоянна.

Уравнения Эйлера в цилиндрических координатах для рассматриваемого движения имеют вид:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial z^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial w_\varphi}{r^2}=0;\\&\frac{dp}{dr}=+\frac{1}{v}\frac{w_\varphi^2}{r}.\end{aligned}\right\} \tag{7-50}$$

Из уравнений движения, кроме того, вытекает следующее соотношение:

$$i+\frac{w^2+w_\varphi^2}{2}=\text{const}, \tag{7-51}$$

представляющее собой частный интеграл уравнений **движения и относящееся к каждой из линий тока.**

Решение первого из уравнеинй (7-50) есть

$$w_\varphi=ar+\frac{b}{r}.$$

Из этого видно, что рассматриваемое вращательное движение складывается из двух вращательных движений.

Первое из них описывается уравнением

$$w_\varphi^{(1)}=ar$$

и представляет собой так называемое «твердое вещество», поскольку оно характеризуется линейным изменением скорости с радиусом, как это имеет место при круговом движении твердого тела.

Второе составляющее движение описывается уравнением

$$w_\varphi^{(2)}=\frac{b}{r}$$

и представляет собой потенциальное вращение

Потенциальное вращение имеет место, начиная с некоторого определенного значения радиуса, которое мы обозначим через $r_в$. Это будет вполне ясно, если учесть, что при $r\longrightarrow 0$ скорость вращения $w_\varphi\longrightarrow\infty$, а $i\longrightarrow-\infty$, что физически невозможно. Радиус $r_в$, называемый также радиусом вихря, определяется условием равенства давления **жидкости на поверхности вихря**, т. е. при $r=r_в$, **внешнему** давлению p'.

Константы интегрирования a и b находятся из предельных условий. Так как при тангенциальном вводе жидкости в трубу скорость w_φ у стенки трубы, т. е. на расстоянии $D/2$ от оси, равна w_0, то b равняется $w_0\frac{D}{2}$ и, следовательно, во всей области от $D/2$ до $r_в$

$$w_\varphi=w_0\frac{D}{2r}. \tag{7-52}$$

Произведение $w_\varphi r$ представляет собой момент количества движения 1 *кг* жидкости относительно оси трубы; поэтому уравнение (7-50) можно рассматривать как условие сохранения момента количества движения единицы массы жидкости (или момента скорости). Следовательно, при потенциальном вращении жидкости сохраняется момент скорости $w_\varphi r$, который обозначается в дальнейшем через M.

Постоянная a определяется из условия равенства при $r=r_в$ скоростей потенциального и твердого вращений

$$ar_в=w_0\frac{D}{2r_в},$$

откуда следует:

$$a=\frac{w_0 D}{2r_{\text{в}}^2}.$$

Из сказанного видно, что при поступательно-вращательном течении жидкости по трубе имеются две области движения. Собственно жидкость течет в кольцевом зазоре, прилегающем к стенкам трубы и заключенном между радиусом трубы $D/2$ и радиусом вихря $r_{\text{в}}$. Внутри этого кольцевого зазора жидкость движется вдоль трубы со скоростью w и вращается со скоростью w_{φ}, удовлетворяющей условию сохранения момента скорости. Вдоль оси трубы образуется цилиндрическая полость радиусом $r_{\text{в}}$. В этой полости жидкости нет; она или пуста, или заполнена воздухом (в том случае, когда труба сообщается с атмосферой); если учесть способность жидкостей испаряться, то будет ясно, что в этой полости будут находиться также пары жидкости. Заполняющие полость воздух или пары жидкости вращаются со скоростью, равной ar, т. е. как твердое тело; по этой причине полость называют воздушным или паровым вихрем.

Определим теперь распределение давления в жидкости. Подставив во второе из уравнений (7-50) значение w_{φ} из (7-52), получим:

$$\frac{dp}{dr}=\frac{1}{v}\frac{D^2 w_0^2}{4r^3}.$$

Проинтегрировав это уравнение по r в пределах от $r \geqslant r_{\text{в}}$ до $r=D/2$ и учитывая, что при $r=D/2$ давление жидкости p равно p_0, найдем:

$$p_0-p=\frac{w_0^2}{2v}\left(\frac{D^2}{4r^2}-1\right). \tag{7-53}$$

Напомним, что при $r=r_{\text{в}}$, т. е. на поверхности вихря, давление жидкости $p_{\text{в}}$ равняется либо давлению окружающей среды p', либо давлению p_s насыщенных паров жидкости.

Из (7-53) вытекает следующее уравнение для определения $r_{\text{в}}$:

$$r_{\text{в}}=\frac{D}{2\sqrt{1+\frac{2(p_0-p_{\text{в}})v}{w_0^2}}}.$$

ТЕЧЕНИЕ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

При вязком течении на жидкость действует направленная противоположно движению сила вязкости, характеризуемая коэффициентом сопротивления ξ. Вследствие этого давление жидкости вдоль трубы будет убывать по закону

$$\frac{dp}{dz}=-\frac{\xi w^2}{2vD}.$$

Из-за действия сил вязкости будет также убывать вдоль трубы и момент скорости $M=w_{\varphi} r$.

Чтобы найти уравнение для изменения скорости поступательного движения жидкости по трубе, рассмотрим изменение количества движения жидкости на участке трубы длиной dz. Радиус вихря при вязком течении по трубе является переменной величиной; на участке трубы dz он изменяется на величину $dr_{\text{в}}$, а сечение кольцевого зазора, через который течет жидкость, соответственно на $2\pi r_{\text{в}} dr_{\text{в}}$. Вследствие этого количество движения жидкости вдоль оси трубы изменится за единицу времени на величину $\frac{w^2}{v}2\pi r_{\text{в}} dr_{\text{в}}$. Но изменение количества движения должно равняться импульсу действующих за то же время сил, т. е. силам давления и сопротивления.

Сила давления, действующая на участке dz, равняется $\pi\left(\frac{D^2}{4}-r_{\text{в}}^2\right)dp$; подставив сюда значение dp из второго уравнения (7-50), получим $\pi\left(\frac{D^2}{4}-r_{\text{в}}^2\right)\frac{w_{\varphi}^2}{v r_{\text{в}}}dr_{\text{в}}$. Сила вязкости равняется $-\frac{\xi w^2}{2vD}dz$. Следовательно,

$$\frac{2\pi}{v}w^2 r_{\text{в}} dr_{\text{в}}=\pi\left(\frac{D^2}{4}-r_{\text{в}}^2\right)\frac{w_{\varphi\text{в}}^2}{v r_{\text{в}}}dr_{\text{в}}-\frac{\xi w^2}{2vD}dz.$$

Перенеся первый член правой части полученного уравнения в левую часть, преобразуем уравнение к следующему виду:

$$r_{в}\left(w^{2}-w_{\varphi в}^{2}\,\frac{\frac{D^{2}}{4}-r_{в}^{2}}{2r_{в}^{2}}\right)\frac{dr_{в}}{dz}=-\,\frac{\xi w^{2}}{4\pi D}.$$

Так как согласно уравнению неразрывности

$$\frac{d}{dz}\,w\left(\frac{D^{2}}{4}-r_{в}^{2}\right)=0,$$

то

$$\frac{dr_{в}}{dz}=\frac{b}{2wr_{в}}\left(\frac{D^{2}}{4}-r_{в}^{2}\right)\frac{dw}{dz}.$$

Подставив это значение $dr_{в}/dz$ в предшествующее уравнение, получим окончательно:

$$\frac{1}{w}\left(w^{2}-w_{\varphi в}^{2}\frac{\frac{D^{2}}{4}-r_{в}^{2}}{2r_{в}^{2}}\right)\frac{dw}{dz}=-\,\frac{\xi w^{2}}{2\pi D\left(\frac{D^{2}}{4}-r_{в}^{2}\right)}. \tag{7-54}$$

Из этого уравнения следует, что при начальной скорости $w_{0}<w_{\varphi в0}\sqrt{\dfrac{\frac{D^{2}}{4}-z_{в0}^{2}}{2r_{в0}^{2}}}$ производная dw/dz имеет положительный знак, т. е. скорость жидкости вдоль трубы возрастает; наоборот, при $w_{0}>w_{\varphi в0}\sqrt{\dfrac{\frac{D^{2}}{4}-r_{в0}^{2}}{2r_{в0}^{2}}}$ жидкость движется в трубе замедленно. При $w=w_{\varphi в0}\sqrt{\dfrac{\frac{D^{2}}{4}-r_{в0}^{2}}{2r_{в0}^{2}}}$ производная dw/dz обращается в бесконечность, т. е. имеет место «кризис течения». Из этого следует, что поступательная скорость жидкости при поступательно-вращательном течении жидкости по трубе не может непрерывным образом перейти через значение скорости $w=w_{\varphi в}\sqrt{\dfrac{\frac{D^{2}}{4}-r_{в}^{2}}{2r_{в}^{2}}}$ и эта последняя представляет собой предельную, или критическую, скорость течения жидкости.

В данной трубе скорость поступательного движения жидкости может достигнуть лишь этого критического значения, но не более; по достижении критического значения скорости движение жидкости из стационарного превращается в пульсирующее. Участок трубы, на котором достигается критическая скорость, называется предельной длиной трубы.

Коэффициент сопротивления ξ в случае поступательно-вращательного течения жидкости по трубе определяется формулой

$$\xi=\frac{n'}{\mathrm{Re}^{m}\left(1-\frac{2r_{в}}{D}\right)^{1+m}}, \tag{7-55}$$

получающейся из рассмотрения движения жидкости в пограничном слое. В этой формуле n' есть численный коэффициент, Re — число Рейнольдса wD/ν, а показатель степени m при числах Рейнольдса до 10^{5} равняется $^{1}/_{4}$. На рис. 7-20 приведены результаты экспериментального определения ξ; полученные на опыте значения ξ хорошо согласуются с приведенной формулой.

Момент скорости убывает вдоль трубы по закону

$$M=M_{0}-\frac{kz}{\mathrm{Re}^{m}\left(1-\frac{2r_{в}}{D}\right)^{1+m}}. \tag{7-56}$$

Эта формула также выводится из рассмотрения движения жидкости в пограничном слое; Re и m имеют в ней те же самые значения, что и в формуле (7-55); k — некоторый числовой коэффициент.

С помощью теории пограничного слоя может быть определен и коэффициент теплоотдачи от стенок трубы к потоку жидкости. Он определяется формулой

$$\mathrm{Nu} = \frac{k'' \psi(\mathrm{Pr})}{\left(1 - \frac{2r_в}{D}\right)^m} \mathrm{Re}^{1-m}. \tag{7-57}$$

Здесь $\mathrm{Nu} = \alpha D/\lambda$; Re и m имеют то же значение, что и в формуле для ξ. На рис. 7-21

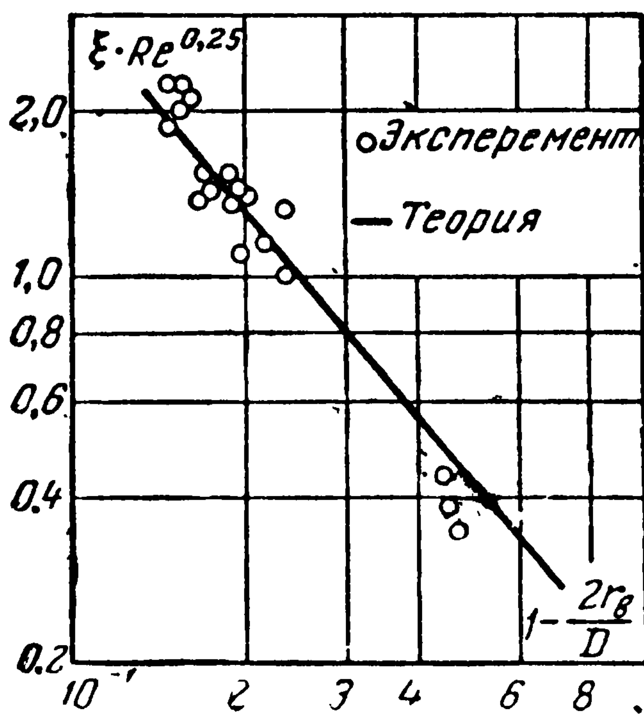


Рис. 7-20.

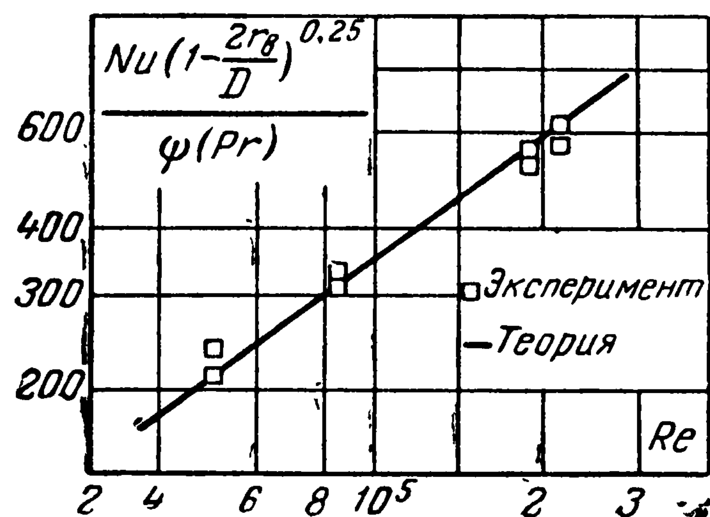


Рис. 7-21.

представлены результаты экспериментального изучения теплообмена при поступательно-вращательном течении жидкости. Как видно из рис. 7-21, приведенная зависимость для Nu хорошо подтверждается опытом.

ПРЕДЕЛЬНАЯ КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ

Наличие предельного значения скорости течения при поступательно-вращательном движении несжимаемой жидкости по трубе имеет простое физическое объяснение. По текущей в трубе жидкости (находящейся, как мы видели, в кольцевом зазоре между $D/2$ и $r_в$) могут распространяться упругие волны, вполне аналогичные хорошо изученным длинным гравитационным волнам, возникающим в жидкости, находящейся в неглубоком канале, но отличающиеся от последних тем, что они распространяются не в поле силы тяжести, а в поле центробежных сил, которые действуют в потоке жидкости.

Скорость распространения длинных гравитационных волн, как известно, равна:

$$c = \sqrt{\frac{2\Omega_0}{b}},$$

где Ω_0 — площадь поперечного сечения спокойной жидкости в канале (т. е. при равновесии), а b — ширина сечения канала у свободной поверхности жидкости.

В рассматриваемом случае поступательно-вращательного движения жидкости по трубе на свободной поверхности жидкости, т. е. на границе с вихрем, действует центробежное ускорение $w^2_{\varphi в}/r_в$.

Чтобы воспользоваться приведенной формулой для c, величину ускорения силы тяжести надо заменить на центробежное ускорение $w^2_{\varphi, в}/r_в$, площадь поперечного сечения жидкости Ω_0 — на $\pi\left(\frac{D^2}{4} - r^2_в\right)$, а ширину b — на протяженность сечения на свободной поверхности жидкости, представляющего собой окружность длиной $2\pi r_в$. Подставив эти значения в формулу для c, получим:

$$c = \sqrt{\frac{w^2_{\varphi в}\left(\frac{D^2}{4} - r^2_в\right)}{2r^2_в}}, \tag{7-58}$$

т. е. то самое значение критической или предельной скорости поступательного движения, которое содержится в уравнении (7-54).

Сравнивая уравнение (7-54) с (7-45), убеждаемся в существовании глубокой аналогии между течением газа по трубе и поступательно-вращательным движением несжимаемой жидкости по трубе. Различие между этими движениями заключается лишь

в том, что в первом случае критической скоростью является скорость звука, а во втором — скорость распространения длинных центробежных волн [1].

Экспериментальное изучение поступательно-вращательного движения жидкости по трубе полностью подтверждает основные теоретические выводы, относящиеся к этому типу движения. На рис. 7-22 сопоставлены полученные на опыте значения критической скорости истечения с вычисленными по формуле (7-58).

По горизонтальной оси отложены значения предельной скорости, определенные из опыта (по величине расхода жидкости и радиусу вихря $r_в$). По вертикальной оси отложены значения предельной скорости, вычисленные с помощью формулы (7-58); скорость $w_{\varphi в}$ определялась по измеренным в опыте значениям перепада давления $p_{D/2}-p_в$ и радиусу $r_в$ вихря на основании формулы (7-53) и соотношения $w_{\varphi в}=\frac{w_0 D}{2r_в}$.

Как видно из рис. 7-22, экспериментальные точки располагаются или на биссектрисе координатного угла или в непосредственной близости от нее, подтверждая тем самым формулу (7-58).

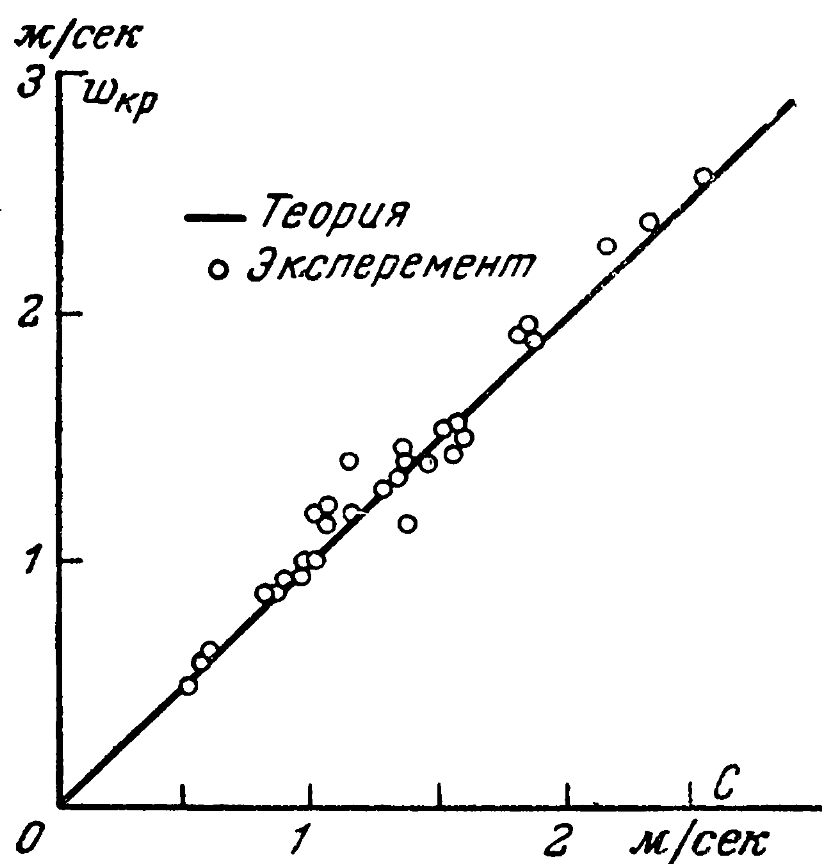


Рис. 7-22.

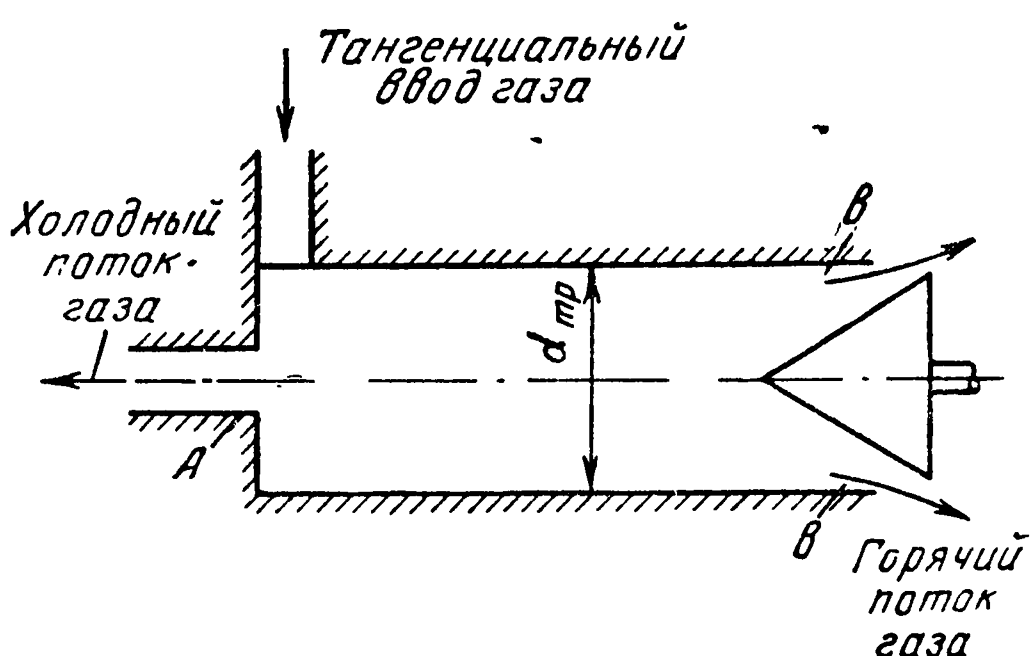


Рис. 7-23.

ЭФФЕКТ РАНКА-ХИЛЬША

При стационарном турбулентном поступательно-вращательном движении газа по трубе постоянного сечения справедливо соотношение (7-50), выражающее закон сохранения энергии,

$$i+\frac{w^2+w_\varphi^2}{2}=\text{const}.$$

Так как на вводе в трубу начальные условия практически одни и те же для всех линий тока, то и значение константы будет одинаково для всех линий тока.

Если, кроме того, газ является идеальным, т. е. подчиняется уравнению Клапейрона — Менделеева, то

$$c_p T+\frac{w^2+w_\varphi^2}{2}=c_p T_0+\frac{w_0^2}{2}. \quad (7\text{-}59)$$

Как было показано выше, скорость вращения w_φ обратно пропорциональна радиусу r и равна согласно (7-52) $w_0 D/2r$, а поступательная скорость постоянна по сечению. С изменением расстояния от оси трубы будут меняться скорость вращения газа w_φ и температура его T; ближе к оси трубы температура будет меньше, чем у стенок трубы. Из этого следует, что если газ, имеющей вначале одинаковую во всех своих частях температуру T, заставить двигаться по трубе поступательно-вращательно, то поток газа можно разделить на две части: внешнюю, примыкающую к стенкам трубы, которая будет иметь примерно ту же температуру, и вторую, внутреннюю, в которой температура будет меньше по сравнению с первоначальной температурой.

Подобное охлаждение газового потока осуществляется в трубке Ранка — Хильша,

[1] Существование длинных центробежных волн в поступательно-вращательном потоке жидкости было установлено И. И. Новиковым (1945 г.). Ему же принадлежит теоретическое и экспериментальное изучение поступательно-вращательного движения жидкости, результаты которого легли в основу настоящего параграфа.

показанной на рис. 7-23. В этой трубке газ за счет тангенциального ввода в трубку закручивается и охлаждается. Часть потока, состоящая из наиболее охлажденного газа, выводится из трубки через расположенное на оси трубы отверстие *А*, а другая, менее охлажденная часть — через кольцевой выход *В*.

7-7. ТЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ГАЗА В ПОПЕРЕЧНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

При течении электропроводящей жидкости или ионизованного газа по каналу, находящемуся в поперечном магнитном поле, в газе возникает индуцированный электрический ток, который может быть выведен с помощью электродов наружу. Таким образом, поток электропроводящей газа жидкости или газа при наличии магнитного поля может служить генератором электрической энергии; подобные генераторы называют магнито-гидродинамическими или сокращенно МГД-генераторами (рис. 7-24).

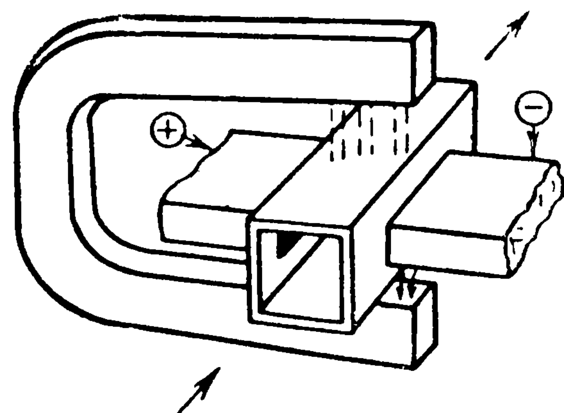


Рис. 7-24.

Степень ионизации газа, т. е. отношение числа имеющихся в газе заряженных частиц (электронов или ионов) к сумме нейтральных частиц заряженных частиц одного знака тем больше, чем выше температура и чем меньше потенциал ионизации атома газа. С увеличением степени ионизации возрастает электропроводность газа (рис. 7-25). Величину электропроводности газа можно заметно увеличить путем добавления небольшого количества паров вещества с малым потенциалом ионизации, например, цезия.

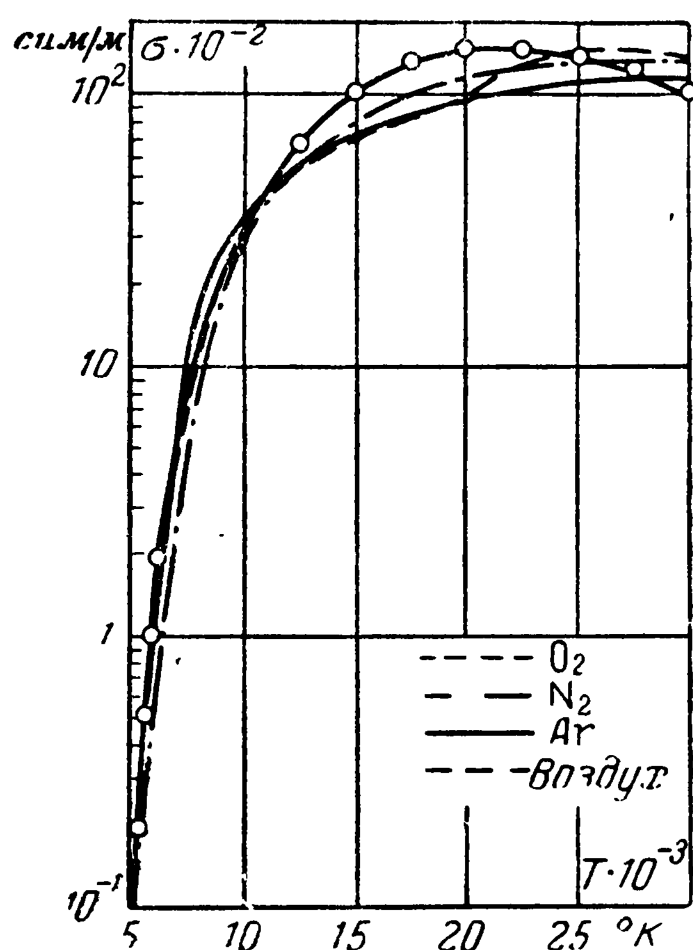


Рис. 7-25.

Добавка паров вещества с малым потенциалом ионизации приводит к повышению степени ионизации газа α, определяемой при малой величине последней, следующим уравнением, вытекающим из формулы Саха:

$$2\lg\alpha = \lg K - \lg P.$$

Здесь K есть зависящая от температуры величина, а P пропорциональна парциальному давлению паров вещества с малым потенциалом ионизации. Благодаря добавке паров цезия газы будут обладать заметной величиной электропроводности уже при температурах, несколько больших тысячи градусов.

УРАВНЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ

Предположим, что течение электропроводящего газа происходит по каналу прямоугольного сечения со стенками ширины a и b и с осью, параллельной оси $0z$. Движение газа предполагается турбулентным, причем поперечное сечение канала изменяется по длине достаточно медленно. В этих условиях можно считать, что каждый из параметров текущего газа имеет во всех точках поперечного сечения канала одно и то же значение, равное его средней величине.

Пусть, далее, к стенкам канала приложено поперечное магнитное поле, направленное по оси $0x$, напряженность которого равна $H(z)$ и поперечное, параллельное оси $0y$, электрическое поле с напряженностью $E(z)$ (рис. 7-26).

Поток в электромагнитном поле характеризуется магнитным числом Рейнольдса

$$\mathrm{Re}_m = \frac{wL}{\nu_m}.$$

Величина ν_m, *м²/сек* есть **магнитная вязкость**; w, *м/сек* — скорость текущего газа; L, *м* — характерный линейный размер канала. Для канала прямоугольного сечения в качестве L чаще всего принимают эквивалентный диаметр $D_{экв}$, равный учетверенной площади канала, деленной на его полный периметр, т. е. $L = D_{экв} = 4S/\Pi$. Магнитная вязкость $\nu_m = 1/\mu_0\mu\sigma$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$, *гн/м* — магнитная проницаемость вакуума, μ — относительная (относительно вакуума) магнитная проницаемость газа; σ, *сим/м* — удельная электропроводность газа.

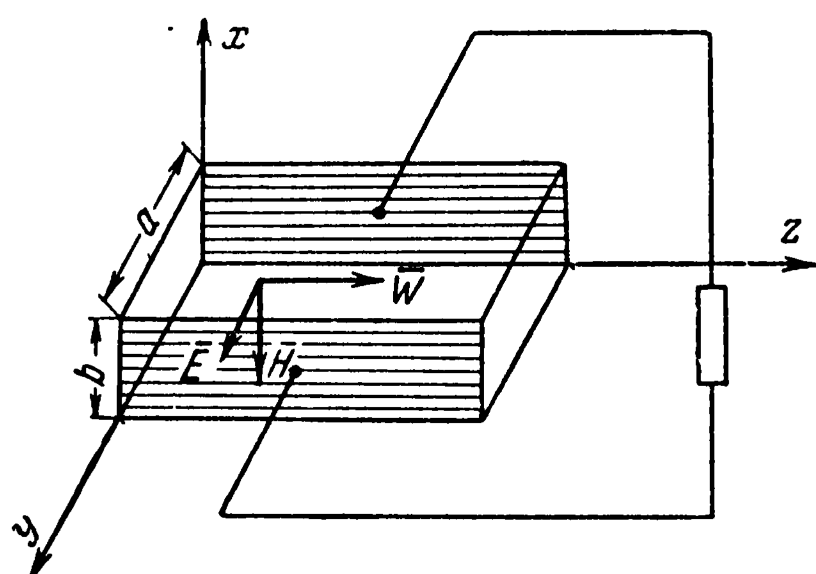


Рис. 7-26.

Мы будем считать, что изменение магнитного и электрического полей вдоль длины канала происходит весьма медленно, а величина Re_m невелика. В этих условиях можно пренебрегать индуцированным магнитным полем и считать, что значения H и E внутри канала такие же, как на его стенках.

В потоке газа возникает электрический ток, направленный вдоль оси Oy, вектор плотности которого по закону Ома равен $\sigma(\vec{E} + [\vec{w}\vec{B}])$, т. е.

$$j = \sigma(E - wB).$$

Здесь j, *а/м²* — плотность тока;

E, *в/м* — напряженность электрического поля;

B, *тл* — магнитная индукция;

Так как $B = \mu_0\mu H$ (H, *а/м* — напряженность магнитного поля) и μ для проводящего ток газа близка к единице, то

$$j = \sigma(E - w\mu_0 H).$$

Электрический ток, будучи выведен из канала, может производить полезную работу во внешней цепи. С единицы массы текущего газа на участке канала длиною dz может быть снята полезная электрическая мощность, равная произведению силы тока $jbdz$ на разность потенциалов между электродами (которыми служат боковые стенки канала) Ea поделенному на массу протекающего за единицу времени газа $\frac{w}{v}ab$ (здесь v — удельный объем газа). Таким образом снимаемая с участка канала длиной dz полезная электрическая энергия равняется

$$dl'_{тех} = -\sigma(E - w\mu_0 H)\frac{Ev}{w}dz, \ дж/кг.$$

Знак «минус» появляется потому, что векторы $\vec{j}$ и $\vec{E}$ направлены противоположно.

Составим теперь баланс энергии для единицы массы текущего газа. За время $d\tau$ температура газа изменится на dT, скорость течения на dw, полезная внешняя работа увеличится на $dl'_{тех}$. В соответствии с уравнением, выражающим закон сохранения энергии, получим:

$$c_p dT + wdw = -\sigma(E - w\mu_0 H)\cdot\frac{Ev}{w}dz + \frac{2q_F(a+b)v}{wab}dz. \quad (7\text{-}60)$$

Здесь q_F есть количество тепла, полученного газом с 1 $м^2$ боковой поверхности канала на участке dz.

На единицу массы движущегося газа со стороны магнитного поля действует пондермоторная сила $\vec{P}=\mu_0[\vec{j}\vec{H}]v$, направленная против направления движения. Учитывая, что модуль вектора $\vec{P}$ равен $P = \sigma(E-w\mu_0 H)\mu_0 Hv$, *н/кг*, вводим эту силу в уравнение движения:

$$w\frac{dw}{dz}+v\frac{dp}{dz}=-\sigma(E-w\mu_0 H)\mu_0 Hv-\xi w^2\frac{a+b}{4ab}. \qquad (7\text{-}61)$$

Последний член в правой части уравнения (7-61) представляет собой потерянную на трение энергию, отнесенную к 1 *кг* текущего газа и приходящуюся на 1 *м* длины канала:

$$\frac{dl'_{тр}}{dz}=\xi\frac{w^2}{2}\frac{dz}{D_{экв}}\cdot\frac{1}{dz},\ дж/(кг\cdot м),$$

где $D_{экв}=\frac{4ab}{2(a+b)}$.

Следующими уравнениями являются уравнения неразрывности

$$\frac{dw}{w}=\frac{dv}{v}$$

и уравнение состояния текущего газа

$$v\,dp+p\,dv=R\,dT.$$

Выразив с помощью уравнений (7-60), неразрывности и состояния газа величину dT и подставив ее значения в уравнение (7-61) после преобразования, получим уравнение энергии:

$$\frac{1}{w}(w^2-kRT)\frac{dw}{dz}=-k\left(\frac{\xi w^2(a+b)}{4ab}+\frac{k-1}{k}\frac{2q_F(a+b)v}{wab}\right)-$$
$$-\frac{k\sigma(\mu_0 H)^2 v}{w}\left(w-\frac{E}{\mu_0 H}\right)\left(w-\frac{k-1}{k}\frac{E}{\mu_0 H}\right). \qquad (7\text{-}62)$$

Сумма полезной энергии $-jEv/w$ и джоулева тепла $j^2v/\sigma w$, отнесенных к 1 *кг* текущего газа и приходящихся на 1 *м* длины канала, должна равняться работе пондермоторной силы $[\mu_0\vec{H}\vec{j}]$. Действительно, учитывая, что $j=\sigma(E-w\mu_0 H)$, можно записать:

$$-\sigma(E-w\mu_0 H)\frac{Ev}{w}+\sigma(E-w\mu_0 H)^2\frac{v}{w}=\frac{\sigma v}{w}(E-w\mu_0 H)[(E-w\mu_0 H)-E]=$$
$$=-\sigma(E-w\mu_0 H)\mu_0 Hv,\ \frac{дж}{кг\cdot м}.$$

Отношение полезной электроэнергии, отданной во внешнюю сеть, ко всей энергии, выделяющейся в канале, равной при отсутствии сил вязкости и подвода тепла извне сумме полезной электроэнергии и джоулевых потерь, может быть названо электрическим к. п. д. генератора $\eta_{эг}$. Вычислим его, приняв во внимание, что указанная только что сумма равна работе пондермоторной силы:

$$\eta_{эг}=\frac{-\sigma(E-w\mu_0 H)\frac{Ev}{w}}{-\sigma(E-w\mu_0 H)\mu_0 Hv}$$

или

$$\eta_{эг}=\frac{E}{w\mu_0 H}. \qquad (7\text{-}63)$$

Совершенно очевидно, что $\eta_{э.г}$ меньше единицы и поэтому $E/w\mu_0 H<1$. Не следует, однако, забывать, что это утверждение относится к тому случаю, когда электрическая мощность отводится от текущего газа во вне (а не подводится к нему извне; в этом последнем случае отношение $E/w\mu_0 H$ может иметь значение, большее единицы. Однако, это будет уже не генераторный режим течения, рассматриваемый нами, а так называемый моторный режим).

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В КАНАЛЕ МГД-ГЕНЕРАТОРА

Уравнение (7-62) позволяет произвести полный анализ течения газа в канале МГД-генератора.

Допустим вначале, что сопротивление трения и теплообмен с внешней средой отсутствуют, т. е. $\xi=0$ и $q_F=0$. Тогда уравнение (7-62) будет иметь вид:

$$\frac{1}{w}(w^2-kRT)\frac{dw}{dz}=-\frac{k\sigma(\mu_0 H)^2 v}{w}\left(w-\frac{E}{\mu_0 H}\right)\left(w-\frac{k-1}{k}\frac{E}{\mu_0 H}\right).$$

Предположим, что режим течения генераторный, т. е. $E/w\mu_0 H<1$. В этом случае каждая из скобок правой части положительна и, следовательно, правая часть уравнения имеет отрицательный знак. Но если правая часть уравнения отрицательна, то при $w>c$ движение происходит с замедлением. Это означает, что при сверхзвуковом течении газа в канале МГД-генератора во внешнюю электрическую цепь отводится полезная мощность, т. е. энергия потока преобразуется в электрическую энергию. Сверхзвуковой поток при этом может непрерывно перейти в дозвуковой; для этого необходимо, чтобы при скорости течения, равной скорости звука, разность $w-\frac{E}{\mu_0 H}$ обратилась в нуль, т. е. генераторный к. п. д. был бы равен единице. Режим течения после непрерывного перехода сверхзвукового потока в дозвуковой будет уже не генераторным, а моторным, при котором к газу извне должна подводиться электрическая энергия.

В общем случае течения, когда в потоке действуют силы трения и имеет место теплообмен, следует пользоваться полным уравнением (7-62).

Коэффициент сопротивления канала в случае турбулентного движения газа (который только и рассматривается) может вычисляться по формуле[1]

$$\xi=n\left(\frac{\mathrm{Ha}}{\mathrm{Re}}\right)^{0,4} \qquad (7\text{-}64)$$

или

$$\xi=\xi_{H=0}\left(1+n_0\frac{\mathrm{Ha}^2}{\mathrm{Re}^{0,75}}\right). \qquad (7\text{-}65)$$

В этих формулах На есть число Гартмана[2].

$$\mathrm{Ha}=\mu_0 H\frac{2ab}{a+b}\sqrt{\sigma/\eta};\quad \mathrm{Re}=\frac{wD_{экв}}{\nu};$$

n и n_0 — числовые коэффициенты. Обе формулы имеют силу для

[1] Приводимые здесь формулы для сопротивления и теплопередачи при течении в магнитном поле получены И. И. Новиковым (1965 г.).

[2] Число Гартмана На представляет собой отношение электрической силы к силе вязкости (η — динамическая вязкость газа).

чисел Рейнольдса $10^4—10^5$; первая формула относится к случаю больших чисел Гартмана, когда $Ha^2/Re > 1$, вторая — к случаю малых чисел Гартмана, когда отношение Ha^2/Re мало.

На рис. 7-27 проведены имеющиеся опытные данные для ξ при больших числах Гартмана; в логарифмических координатах экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, вытекающую из первой формулы для ξ.

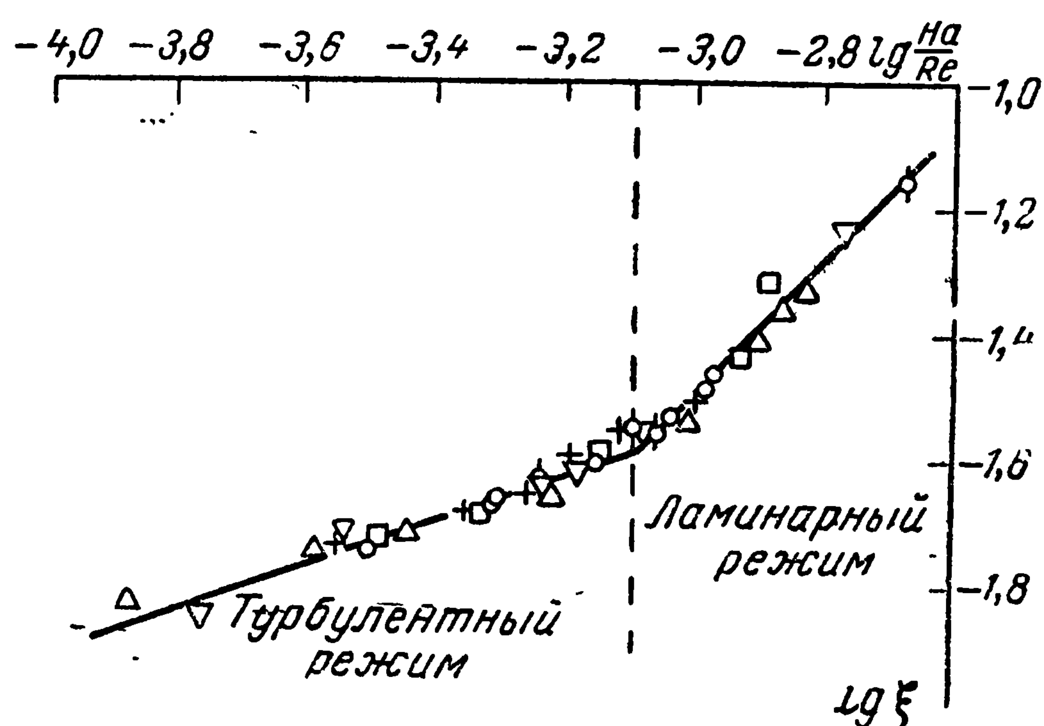


Рис. 7-27.

Теплоотдача при турбулентном течении газа в канале МГД-генератора может рассчитываться по формуле

$$\mathrm{Nu} = n'\mathrm{Ha}^{0,4}\mathrm{Re}^{0,75}$$

или

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Nu}_{H=0}\left(1 - n'_0 \frac{\mathrm{Ha}^2}{\mathrm{Re}^{0,75}}\right).$$

Первая формула относится к случаю $Ha^2/Re > 1$; вторая к случаю $Ha^2/Re \ll 1$. Обе формулы имеют силу для тех же значений чисел Рейнольдса, что и приведенные выше формулы для ξ, т. е. для $Re < 10^5$.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ
ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химические процессы превращения одних веществ в другие играют большую роль в технике. Достаточно вспомнить, что тепло, которое в различного рода тепловых двигателях преобразуется в полезную работу, получается путем сжигания топлива, т. е. является результатом химической реакции горения.

Основные законы термодинамики, в частности первое и второе начало термодинамики, справедливы для всех макроскопических, а следовательно, и для химических процессов. Целью настоящей главы является показать, как основные законы термодинамики применяются к химическим процессам.

8-1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

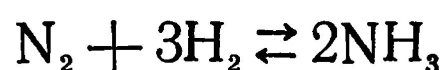
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Всякая смесь, состоящая из химически реагирующих веществ, в результате протекающих в ней химических реакций рано или поздно приходит в состояние равновесия, называемое **химическим равнове-**

сием. В состоянии химического равновесия количество каждого из участвующих в реакции веществ с течением времени не меняется.

Любая химическая реакция может происходить как в прямом, так и в обратном направлении.

Так, например, реакция



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

может протекать как в направлении образования аммиака NH_3 из азота N_2 и водорода H_2 (прямая реакция), так и в направлении распада, или диссоциации, NH_3 на H_2 и N_2 (обратная реакция). Пусть, например, вначале в смеси имелись лишь азот и водород, а аммиак отсутствовал. Тогда начальным этапом будет образование NH_3 из N_2 и H_2, т. е. прямая реакция. С течением времени количество исходных веществ, т. е. N_2 и H_2, уменьшится, а количество продукта реакции, т. е. NH_3, увеличится. Соответственно этому скорость прямой реакции, т. е. количество образующегося в единицу времени аммиака, будет, вследствие уменьшения количества реагирующих веществ, убывать. С другой стороны, начнется обратная реакция распада NH_3 на N_2 и H_2, причем скорость этой реакции, т. е. количество распадающегося аммиака, будет возрастать по мере увеличения количества NH_3.

Таким образом, по мере развития процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. В некоторый момент времени скорости обеих реакций станут одинаковыми, т. е. в единицу времени будет столько же образовываться NH_3, сколько будет его распадаться. Начиная с этого момента состав газовой смеси и параметры ее не будут меняться, т. е. смесь будет находиться в состоянии химического равновесия.

Химическое равновесие является подвижным, или динамическим равновесием, устанавливающимся при равенстве скоростей протекания, прямой и обратной реакций.

Состояние химического равновесия определяется только параметрами системы и не зависит от того, каким образом происходила реакция. Для обоих направлений реакции, т. е. для прямой и обратной реакций, состояние химического равновесия одно и то же.

Всякая химическая реакция выражается стехиометрической формулой

$$\Sigma \nu_j B^{(j)} = 0, \tag{8-1}$$

которая выражает тот факт, что различные вещества химически реагируют друг с другом в строго эквивалентных количественных соотношениях, определяемых их валентностью. Здесь $B^{(1)}$, $B^{(2)}$, ..., $B^{(n)}$ — химические символы реагирующих веществ, а коэффициенты ν_1, ν_2, ..., ν_n — целые положительные или отрицательные числа, равные (с точностью до постоянного общего множителя) убыли числа молей реагирующих веществ:

$$\frac{M^{(1)}_{исх} - M^{(1)}}{\nu_1} = \frac{M^{(2)}_{исх} - M^{(2)}}{\nu_2} = \frac{M^{(j)}_{исх} - M^{(j)}}{\nu_j}, \tag{8-2}$$

где $M^{(j)}_{исх}$ — исходное (т. е. до реакции) число молей j-го вещества, а $M^{(j)}$ — число молей его в состоянии химического равновесия. Например, в рассматриваемой выше реакции образования аммиака $\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{H_2} = 3$, $\nu_{NH_3} = -2$.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла. В первом случае, т. е. при выделении тепла, реакции называются экзотермическими, во втором случае — эндотерми-

ческими. Под тепловым эффектом реакции Q разумеют количество тепла, выделяющееся (или поглощающееся) при данной реакции, когда она протекает при постоянстве двух параметров состояния — T и V или T и p — при условии, что работа, не связанная с изменением объема, не совершается (т. е. $L_V=0$).

Величину Q относят обычно к одному молю образующихся продуктов реакции и считают положительной, если тепло при реакции выделяется, и отрицательной, если тепло поглощается.

Согласно первому началу термодинамики тепловой эффект реакции при постоянных T и V должен быть равен:

$$Q_V=U_1-U_2, \tag{8-3}$$

а при постоянных T и p:

$$Q_p=I_1-I_2, \tag{8-4}$$

где U_1, I_1 — внутренняя энергия и энтальпия исходных реагентов, а U_2, I_2 — внутренняя энергия и энтальпия конечных продуктов реакции.

Так как разности U_1-U_2 и I_1-I_2 в соответствии со стехиометрической формулой реакции равняются соответственно

$$\Sigma\nu_j U_\mu^{(j)} \quad \text{и} \quad \Sigma\nu_j I_\mu^{(j)},$$

то

$$\left.\begin{aligned} Q_V &= \Sigma\nu_j U_\mu^{(j)}; \\ Q_p &= \Sigma\nu_j I_\mu^{(j)}. \end{aligned}\right\} \tag{8-5}$$

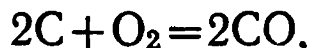
U и I есть функции состояния; поэтому тепловой эффект реакции Q_V или Q_p вполне определяется начальным и конечным состояниями системы.

Из этого следует, что *тепловой эффект сложной реакции, состоящий из нескольких последовательно происходящих промежуточных реакций или стадий, не зависит от того, через какие промежуточные стадии проходила реакция, и равняется сумме тепловых эффектов всех составляющих реакций*.

Независимость теплового эффекта реакции от пути перехода была установлена впервые русским академиком Г. Г. Гессом (1840 г.) и носит название *закона Гесса*.

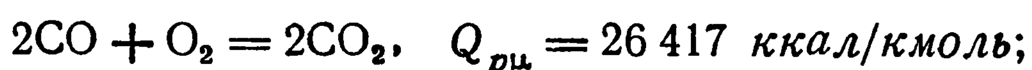
Закон Гесса, как это ясно из предыдущего, является следствием первого начала термодинамики и представляет собой выражение этого начала для превращений энергии в химических реакциях; исторически закон Гесса был открыт, до того как был сформулирован закон сохранения энергии.

В качестве примера, иллюстрирующего применение закона Гесса, произведем вычисление теплового эффекта реакции неполного сгорания углерода (при $p=0{,}981$ *бар* и $t=25°$ С):

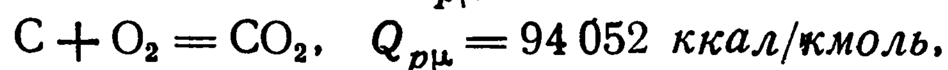


$$2C+O_2=2CO,$$

которая прямому термохимическому измерению (из-за одновременного образования CO_2) недоступна. Для вычисления теплового эффекта этой реакции воспользуемся данными о теплотах следующих реакций:



$$2CO+O_2=2CO_2, \quad Q_{p\mu}=26\,417 \ \textit{ккал/кмоль};$$



$$C+O_2=CO_2, \quad Q_{p\mu}=94\,052 \ \textit{ккал/кмоль},$$

относящихся к рассматриваемым условиям.

Мысленно представим себе, что образование CO_2 из С и O_2 идет следующим образом. Вначале происходит соединение С и O_2 с образованием СО, после чего СО, соединяясь с O_2, дает CO_2. Ясно, что общий тепловой эффект будет равен сумме тепловых эффектов $Q_{p\mu}^{2C+O_2}$ и $Q_{p\mu}^{2CO+O_2}$ составляющих реакций.

Так как этот процесс эквивалентен основной реакции образования CO_2 из C и O_2, то тепловые эффекты их должны быть равны, т. е.

$$Q_{p\mu}^{C+O_2} = Q_{p\mu}^{2C+O_2} + Q_{p\mu}^{2CO+O_2},$$

откуда следует, что

$$Q_{p\mu}^{2C+O_2} = Q_{p\mu}^{C+O_2} - Q_{p\mu}^{2CO+O_2} =$$
$$= 94\,052 - 26\,416 = 67\,636 \textit{ ккал/кмоль}.$$

Тепловой эффект реакции в зависимости от параметров состояния имеет различное значение (вообще не равное нулю при $T=0$). Чтобы найти температурную зависимости Q, продифференцируем выражение для Q_V и Q_p по T соответственно при $V=\text{const}$ и $p=\text{const}$:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V &= \Sigma \nu_j C_{V\mu}^{(j)}; \\ \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p &= \Sigma \nu_j C_{p\mu}^{(j)}. \end{aligned}\right\} \qquad (8\text{-}6)$$

Отсюда следует, что тепловой эффект реакции возрастает или убывает с температурой в зависимости от знака $\Sigma\nu_0 C_{V\mu}^{(j)}$ и $\Sigma\nu_0 C_{p\mu}^{(j)}$ или, что то же самое, от знака разности теплоемкостей системы C_V или C_p в конечном и начальном состояниях, т. е. до и после реакции,

$$C_{V\mu} = \Sigma C_{V\mu}^{(j)};\; C_{p\mu} = \Sigma C_{p\mu}^{(j)}.$$

Если химическая реакция происходит при условии $L_V \neq 0$, т. е. в результате химической реакции производится полезная внешняя работа, то количество выделяющегося при реакции тепла будет, как это следует из общего уравнения (2-9), меньше теплового эффекта реакции на величину произведенной полезной внешней работы L_V:

$$Q = I_1 - I_2 + \int V\,dp' - L'_V.$$

Если, например, реакция происходит при постоянных p и T, то $-\int_1^2 V\,dp' = 0$; $I_1 - I_2 = Q_p$ и поэтому

$$Q = Q_p - L_V.$$

Химические реакции приводят к изменению химической энергии реагирующих веществ.

Химическая энергия данного вещества равняется теплоте образования его из составных частей (простых веществ).

В табл. 8-1 приведены теплоты образования некоторых соединений.

Изменение химической энергии какого-либо вещества равно произведению его химического потенциала φ на изменение массы dG.

Таблица 8-1

Стандартные теплоты образования и сгорания некоторых соединений (при $p=0{,}981$ *бар* и $t=25$°C)

Вещество	$Q_{p\mu}$, *ккал/кмоль*	
	Образование	Сгорание
C (алмаз)	+204	—
CO (газ)	+26 416	—
CO_2 (газ)	+94 052	—
H_2O (газ)	+57 798	—
H_2O (жидкость)	+68 317	—
NH_3 (газ)	10 980	—
CH_4 (газ)	+17 889	+212 790
C_2H_2 (газ)	—54 228	+310 600
CH_3OH (жидкость)	+57 000	+173 600
C_2H_5OH (жидкость)	+66 350	+326 660

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Приложение термодинамики к химическим реакциям дает возможность установить направление реакции и условия химического равновесия.

Основной вопрос, на который прежде всего должна дать ответ термодинамика, состоит в следующем: возможна или не возможна

данная реакция. Договоримся называть совокупность всех химических и физических причин, обусловливающих возможность осуществления в данной системе химической реакции между несколькими веществами, химическим сродством реагирующих веществ. Другими словами, химическим сродством называется способность различных веществ соединяться друг с другом.

Чтобы установить меру химического сродства, вспомним, что во всякой изотермической системе при установлении равновесия свободная энергия или изобарный потенциал системы в зависимости от того, является ли неизменным объем системы или давление, убывает, достигая в состоянии равновесия минимума. Поэтому в любой системе, имеющей постоянные значения T и V или T и p, будут возможны лишь те химические реакции, которые приводят к уменьшению свободной энергии или изобарного потенциала системы.

Следовательно, мерой химического сродства вступающих в реакцию веществ является:

а) в системе, температура T и объем V которой не меняются, убыль свободной энергии системы F, т. е. разность значений свободных энергий системы до и после реакции, $F_{исх} - F_{кон} = \Sigma\nu_j F_{\mu}^{(j)}$;

в) в системе, находящейся под постоянным давлением p и имеющей постоянную температуру T, — разность значений изобарного потенциала системы Φ до и после реакции $\Phi_{исх} - \Phi_{кон} = \Sigma\nu_j \Phi_{\mu}^{(j)}$.

Но при обратимом изотермическо-изохорическом процессе убыль свободной энергии системы, а при обратимом изотермическо-изобарическом процессе убыль изобарного потенциала системы равна согласно § 4-1 максимальной полезной внешней работе L'. Поэтому можно также сказать, что мерой химического сродства участвующих в реакции веществ является максимальная полезная работа, которая может быть произведена над внешним объектом работы в результате химической реакции между этими веществами при обратимом ее проведении.

ОБРАТИМОЕ ПРОВЕДЕНИЕ РЕАКЦИИ

Если разность $F_{исх}—F_{кон}$ или $\Phi_{исх}—\Phi_{кон}$ положительна, то прямая реакция при данных условиях, т. е. при заданных T и V или T и p, осуществима, причем способность веществ к реакции друг с другом будет тем больше, чем больше величина этой разности; если разность $F_{исх}—F_{кон}$ или $\Phi_{исх}—\Phi_{кон}$ отрицательна, то более вероятной является обратная реакция, однако и прямая реакция в этих условиях происходит. Это ясно из того, что F (или Φ) в состоянии химического равновесия меньше $F_{исх}$ и $F_{кон}$ (или $\Phi_{исх}$ и $\Phi_{кон}$), и поэтому, если взять чистые исходные или конечные вещества, реакция между ними произойдет.

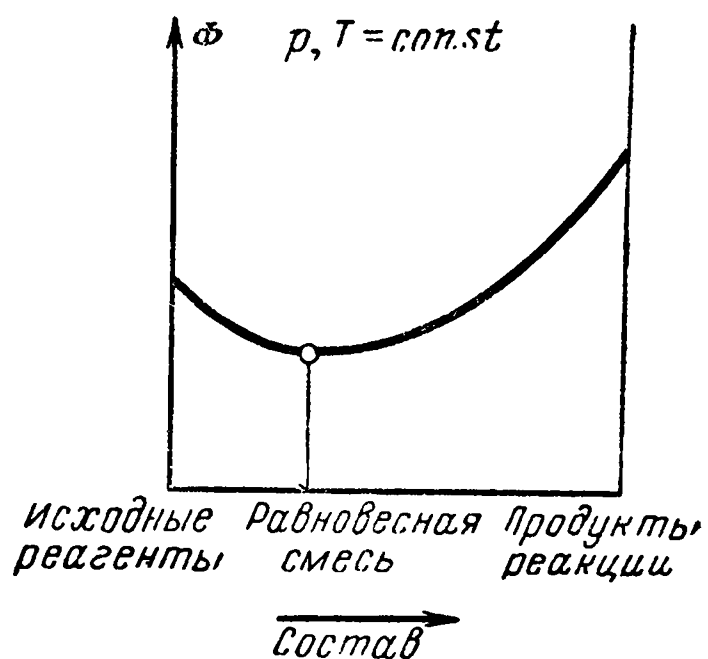


Рис. 8-1.

Полученные результаты могут быть отображены графически. Для этого отложим по вертикальной оси значения свободной энергии F или изобарного потенциала Φ исходных реагирующих веществ (по левой оси) и конечных продуктов реакции (по правой оси) при данных постоянных значениях T и V или T и p, а по горизонтальной оси — состав смеси реагирующих веществ (т. е. исходных реагентов и продуктов

реакции). Зависимость свободной энергии или изобарного потенциала от состава смеси изобразится некоторой кривой, проходящей через минимум (рис. 8-1).

Точка минимума этой кривой соответствует химическому равновесию, а состав смеси в этой точке — равновесному составу смеси химически реагирующих веществ при данных условиях. Другие точки этой кривой отвечают неравновесным состояниям смеси (т. е. Ф при этом не минимален, хотя само состояние смеси рассматривается при этом как внутренне-равновесное, характеризуемое вполне определенными значениями параметров, например p и T).

Таблица 8-2

Стандартные изобарные потенциалы некоторых веществ

Вещество	$\Delta\Phi^{\circ}_{298}$, *ккал/кмоль*	Вещество	$\Delta\Phi^{\circ}_{298}$, *ккал/кмоль*
CO_2 (*г*)	—94 260	H_3 (*г*)	—3 940
H_2O (*г*)	—54 635	H_3 (*ж*)	—6 300
H_2O (*ж*)	—56 690	O_2 (*г*)	—71 70
C_2H_2 (*г*)	50 034	—	—

Как видно из рис. 8-1, состояние равновесия смеси реагирующих веществ характеризуется тем, что ни одна из концентраций реагирующих веществ, как исходных, так и образующихся в результате реакции, не равняется нулю.

Изменение изобарного потенциала $\Phi_{кон}—\Phi_{исх}$ в результате образования 1 *кмоль* данного соединения из простых веществ при условии, что исходные простые вещества и образующееся соединение находятся при давлении 0,981 *бар*, а реакция происходит при постоянной температуре, равной 25° С, называется стандартным изобарным потенциалом данного вещества и обозначаются через $\Delta\Phi^{\circ}_{298}$. Значения $\Delta\Phi^{\circ}_{298}$ для некоторых веществ приводятся в табл. 8-2.

Из выражения для F следует, что при $T=\text{const}$.

$$F_{исх}-F_{кон}=\Sigma\nu_j U_{\mu}^{(j)}-T\Sigma\nu_j S_{\mu}^{(j)}.$$

При достаточно низких температурах второй член правой части мал по сравнению с первым и им можно пренебречь (рис. 8-2), поэтому при низких температурах в качестве меры химического сродства вместо убыли свободной энергии можно брать практически равную ей убыль внутренней энергии или (так как $\Sigma\nu_j U_{\mu}^{(j)}=Q_V$) тепловой эффект реакции при $V=\text{const}$. Из условия $F_{исх}—F_{кон}>0$ следует, что при низких температурах химические реакции всегда протекают в направлении уменьшения U, т. е. сопровождаются выделением тепла. Эта закономерность в направлении химических реакций была впервые подмечена Бертло и носит название принципа Бертло.

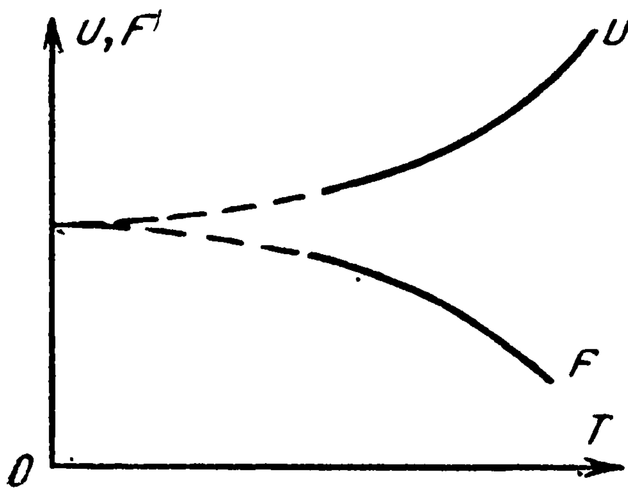


Рис. 8-2.

В каждом из промежуточных состояний обратимой реакции смесь реагирующих веществ должна находиться в равновесном состоянии. Поэтому для осуществления обратимой реакции необходимо соответствующим образом изменять параметры системы, с тем чтобы каждое из промежуточных состояний было равновесным, а начальное и конечное состояние отвечали одинаковым значениям p и T или T и V.

Если параметры системы (т. е. p и T или T и V) не должны изменяться в ходе реакций, то для обратимого проведения реакции можно воспользоваться одним из следующих способов:

1) Применение катализаторов. Многие из реакций осуществляются в полной мере только в присутствии катализаторов. Допустим, что реакция протекает в газовой фазе. Для того, чтобы эта реакция была обратимой, например, при постоянных T и V, произведем вначале с помощью полупроницаемых перегородок обратимое смешение реагирующих газов, после чего, добавив к смеси небольшое количество катализатора (или внеся его в смесь на малое время), вызовем реакцию между достаточно малыми количествами реагирующих веществ. Повторяя эту манипуляцию много раз, можно осуществить квазистатический, т. е. обратимый, переход к состоянию химического равновесия через ряд состояний равновесия смеси газов, каждое из которых отличается от химически равновесного.

2) Применение полупроницаемых перегородок. Допустим, что исходные реагенты поступают в реакционный сосуд сквозь полупроницаемые перегородки, через которые продукты реакции проникать не могут; последние в свою очередь могут выводиться из реакционного объема также через полупроницаемую перегородку. Если скорость поступления исходных реагентов в реакционный объем и скорость удаления из него образующих продуктов реакции отрегулированы таким образом, что состав и количество равновесной смеси в реакционном объеме при $T=\text{const}$ не меняются с течением времени, то будет осуществляться обратимая реакция в условиях $p=\text{const}$, $T=\text{const}$.

3) Проведение реакции в гальваническом элементе. В гальваническом элементе имеет место химическая реакция между электролитом и веществом, из которого сделан положительный электрод; в результате этой реакции в замкнутой цепи элемента поддерживается постоянный ток. Если сопротивление внешней цепи настолько велико и, следовательно, сила тока столь мала, что выделяющимся в цепи джоулевым теплом можно пренебречь, то прохождение тока и вызванную им реакцию можно считать обратимым процессом, происходящим в условиях постоянного давления и температуры.

УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

После того как выяснена возможность осуществления реакции, необходимо установить условия химического равновесия.

Так как состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом протекала реакция, то при выводе условий химического равновесия можно делать любые предположения о том, как происходила реакция. Примем для определенности, что реакция происходила при постоянных температуре T и давлении p. Тогда изобарный потенциал системы $\Phi(p, T, M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)})$, являющийся функцией температуры T, давления p и числа молей $M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)}$ всех n реагирующих веществ, будет иметь в состоянии равновесия минимум, т. е. $d\Phi=0$, или, так как $dp=0$, $dT=0$, а все dM_j пропорциональны ν_j,

$$\sum\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M^{(j)}}\right)_{p,T}\nu_j=0. \qquad (8\text{-}6')$$

Уравнение (8-6′) есть искомое условие химического равновесия.

8-2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Условие химического равновесия (8-6) и $n-1$ уравнения (8-2) содержат известные величины T, p, $M^{(1)}_{\text{нач}}$, $M^{(2)}_{\text{нач}}, \ldots, M^{(n)}_{\text{нач}}$ и n неизвестных значений молей $M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)}$ реагирующих веществ в состоянии химического равновесия. Таким образом, термодинамические уравнения

полностью определяют химическое равновесие и, в частности, концентрации реагирующих веществ в состоянии равновесия. Это, однако, все, что может дать термодинамика. Определить скорость протекания реакции или другие кинетические характеристики термодинамики она не в состоянии; эти вопросы составляют содержание химической кинетики.

Чтобы по уравнениям (8-6) и (8-2) вычислить концентрации или количество молей $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, .., $M^{(n)}$ реагирующих веществ при химическом равновесии, необходимо знать выражение для изобарного потенциала Φ системы в зависимости от T, p и количества молей каждого из участвующего в реакции веществ. Рассмотрим наиболее простой случай, когда реагирующими веществами являются идеальные газы.

Изобарный потенциал смеси идеальных газов, находящийся под давлением p и имеющий температуру T, равняется при $(C_{p\mu}=\text{const})$:

$$\Phi=\Sigma\left[\left(C_{p\mu}^{(j)}T+I_{\mu,0}^{(j)}\right)-T\left(C_{p\mu}^{(j)}\ln T-R_{\mu}\ln p^{(j)}+S_{\mu,0}^{(j)}\right)\right]M^{(j)}.$$

Имея в виду, что $p^{(j)}=z^{(j)}p$, получим:

$$\Phi=\Sigma\Phi_{\mu}^{j}(p,\ T)\,M^{(j)}+R_{\mu}T\Sigma M^{(j)}\ln z^{(j)},$$

где $\Phi_{\mu}^{(j)}$ $(p,\ T)$ есть молярный термодинамический потенциал j-го из составляющих смесь газов, взятого при давлении, равном общему давлению смеси p и температуре ее T.

Отсюда находим:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M^{(j)}}\right)_{p,T}=\Phi_{\mu}^{(j)}(p,\ T)+R_{\mu}T\left(1+\ln z^{(j)}\right)-R_{\mu}T\Sigma z^{(j)}$$

или, так как $\Sigma z^{(j)}=1$,

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M^{(j)}}\right)_{p,T}=\Phi_{\mu}^{(j)}(p,\ T)+R_{\mu}T\ln z^{(j)}. \qquad (8\text{-}7)$$

Подставим найденное значение $(\partial\Phi/\partial M^{(j)})_{p,T}$ в уравнение (8-6); после некоторых преобразований получим:

$$\Sigma\nu_j\ln z^{(j)}=-\frac{1}{R_{\mu}T}\Sigma\nu_j\Phi_{\mu}^{(j)}(p,\ T). \qquad (8\text{-}8)$$

Правая часть этого уравнения не зависит от концентрации реагирующих веществ и при данных p и T постоянна; ее обозначают через $\ln K$, а K называют **константой химического равновесия**:

$$\ln K=-\frac{1}{R_{\mu}T}\Sigma\nu_j\Phi_{\mu}^{(j)}(p,\ T). \qquad (8\text{-}9)$$

Из этого уравнения по известным значениям $\Phi_{\mu}^{(j)}$ и ν_j может быть вычислено значение K для данной реакции.

С введением константы равновесия уравнение (8-8) принимает форму

$$\left[z^{(1)}\right]^{\nu_1}\left[z^{(2)}\right]^{\nu_2}\ldots\left[z^{(n)}\right]^{\nu_n}=K(p,\ T). \qquad (8\text{-}10)$$

Уравнение (8-10) выражает собой **закон действующих масс**. Согласно этому закону в состоянии химического равновесия произведение концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях ν_j, есть величина, зависящая лишь от температуры и давления (или объема). Напомним, что для исходных веществ ν_j положительны, а для конечных продуктов реакции — отрицательны.

С увеличением константы равновесия возрастают концентрации исходных продуктов и уменьшаются концентрации конечных продуктов

реакции, т. е. реакция смещается в сторону распада конечных продуктов и увеличения концентрации исходных продуктов. Наоборот, при уменьшении константы равновесия реакция смещается в направлении образования конечных продуктов, т. е. «выход» реакции возрастает.

Уравнению (8-10) закона действующих масс можно придать несколько иной вид, если учесть, что в смеси идеальных газов $z^{(j)}=p^{(j)}/p$. Тогда

$$[p^{(1)}]^{\nu_1}[p^{(2)}]^{\nu_2}\dots[p^{(n)}]^{\nu_n}=K', \tag{8-11}$$

причем

$$K'=K_p^{\Sigma\nu_j}.$$

В состоянии, отличающемся при данных условиях (т. е. p и T или V и T) от равновесного, $\Pi[z^{(j)}]^{\nu_j}\neq K$, причем, как это следует из условий равновесия, если $\Pi[z^{(j)}]^{\nu_j}>K$, имеет место прямая реакция, а при $\Pi[z^{(j)}]^{\nu_j}<K$ — обратная реакция.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

В случае реакции между идеальными газами зависимость константы равновесия от давления и температуры определяется уравнением (8-9)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{R_\mu T}\sum \nu_j\left(\frac{\partial \Phi_\mu^{(j)}}{\partial p}\right)_T.$$

Но $\left(\frac{\partial \Phi_\mu^{(j)}}{\partial p}\right)_T=V_\mu^{(j)}$, причем, поскольку значение $\Phi_\mu^{(j)}$ относится к давлению p и температуре T, $V_\mu^{(j)}=R_\mu T/p$, поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{p}\Sigma\nu_j. \tag{8-12}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{R_\mu T^2}\Sigma\nu_j\Phi_\mu^{(j)}-\frac{1}{R_\mu T}\Sigma\nu_j\left(\frac{\partial \Phi_\mu^{(j)}}{\partial T}\right)_p.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \Phi_\mu^{(j)}}{\partial T}\right)_p=-S_\mu^{(j)};\quad I-TS=\Phi,$$

то

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{R_\mu T^2}\Sigma\nu_j T_\mu^{(j)}.\quad I_\mu^j$$

Поскольку T и p в течение реакции не меняются, а в равновесном состоянии имеются все — как исходные, так и конечные, т. е. образовавшиеся в результате реакции—вещества, то $\Sigma\nu_j I_\mu^{(j)}$, как в этом легко убедиться, равняется разности энтальпий смеси до реакции и после нее, т. е. представляет собой тепловой эффект $Q_{p\mu}$ данной реакции; следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p=\frac{Q_{p\mu}}{R_\mu T^2}. \tag{8-13}$$

Из уравнения (8-12) следует, что с повышением давления при $T=\text{const}$ константа химического равновесия в зависимости от знака

суммы $\Sigma\nu_j$ может как возрастать или убывать, так и оставаться неизменной.

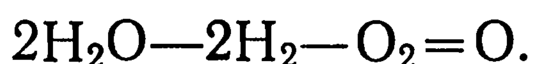
Если реакция идет с уменьшением общего числа молей (как, например, реакция соединения кислорода и водорода с образованием паров воды; $2H_2+O_2—2H_2O=0$), то $\Sigma\nu_j>0$ и $(\partial \ln K/\partial p)_T<0$, т. е. при увеличении давления количество образующихся веществ (конечных продуктов реакций в рассматриваемом примере H_2O), будет возрастать.

Если реакция происходит с увеличением общего числа молей (например, диссоциация аммиака $2NH_3—N_2—3H_2=0$), то $\Sigma\nu_j<0$ и $(\partial \ln K/\partial p)_T>0$, т. е. увеличение давления приводит к уменьшению количества образующихся продуктов реакции (N_2 и H_2).

В случае реакции, при которой общее число молей не меняется (например, $H_2+Cl_2—2HCl=0$), $\Sigma\nu_j=0$ и $(d \ln K/\partial p)_T=0$, т. е. константа химического равновесия не зависит от давления.

Увеличение или уменьшение температуры при постоянном давлении приводит согласно уравнению (8-13) к изменению величины константы химического равновесия, тем большему, чем больше тепловой эффект реакции. Если $Q_p<0$, т. е. реакция эндотермическая, то $(\partial \ln K/\partial T)_p<0$ и константа равновесия убывает с увеличением температуры. Напротив, для экзотермической реакции $(\partial \ln K/\partial T)_p>0$, т. е. константа равновесия возрастает с температурой.

В качестве иллюстрации рассмотрим происходящую при постоянных давлении и температуре реакцию диссоциации водяного пара H_2O, в результате которой образуются водород и кислород,



$$2H_2O—2H_2—O_2=O.$$

Для этой реакции

$$\nu_{H_2O}=2;\ \nu_{H_2}=-2;\ \nu_{O_2}=-1.$$

Реакция происходит с поглощением тепла, количество которого $Q_{p\mu}$, например, при 100° С составляет 116 000 *ккал/кмоль*. Закон действующих масс для этой реакции приводит к следующему соотношению между молярными концентрациями z_{H_2O}, z_{H_2}, z_{O_2}, водяного пара, водорода и кислорода:

$$\frac{z^2_{H_2O}}{z^2_{H_2} z_{O_2}}=K(p,\ T).$$

Так как рассматриваемая реакция происходит с поглощением тепла, т. е. $Q_p<0$, то $(\partial \ln K/\partial T)_p<0$ и константа равновесия с ростом температуры убывает. Другими словами, с повышением температуры количество продиссоциировавшего водяного пара или количество продуктов диссоциации увеличивается, а количество водяного пара в смеси уменьшается.

В этой реакции $\Sigma\nu_j=-1$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{p}\Sigma\nu_j=\frac{1}{p}>0,$$

т. е. с ростом давления константа равновесия возрастает, а количество продиссоциировавшего водяного пара уменьшается.

Определение численного значения констант химического равновесия различных реакций и расчет химического равновесия составляют важную задачу химической термодинамики.

Из уравнения (8-9), которое, если учесть, что

$$I_\mu=\int_{0,\,p}^{T,\,p} T\left(\frac{\partial S_\mu}{\partial T}\right)_p dT+I_{\mu,0}$$

можно переписать в виде

$$\ln K = \frac{1}{R_\mu T}\left[\Sigma\nu_j\left(TS_\mu^{(j)} - \int\limits_{0,\,p}^{T,\,p} T\left(\frac{\partial S_\mu^{(j)}}{\partial T}\right)_p dT\right) - \Sigma\nu_j I_{\mu,0}^{(j)}\right],$$

видно, что для определения константы равновесия K как функции p и T необходимо знать абсолютные значения изобарных потенциалов реагирующих веществ (т. е. исходных и конечных продуктов реакции) при данных условиях или, что эквивалентно, абсолютные значения энтропии реагирующих веществ и значения энтальпии их при $T=0$. Поскольку $I_{\mu_0}^{(j)}$ входят в выражение для K в виде комплекса

$$\Sigma\nu_j I_{\mu 0}^{(j)} = I_{0,\text{исх}} - I_{0,\text{кон}},$$

представляющего собой тепловой эффект рассматриваемой реакции при $T=0$, то вместо значений $I_{\mu 0}^{(j)}$ при $T=0$ достаточно знать этот последний, т. е. $Q_{p0\mu}$.

СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

В случае реакции диссоциации отношение числа распавшихся молекул (или молей) данного соединения, имеющихся в смеси, к полному числу молекул (или молей) этого соединения (в распавшемся и нераспавшемся состояниях, т. е. в состоянии до распада), называется *степенью диссоциации* x. Если обозначить общее число молей соединения (до диссоциации), в частности водяного пара в рассмотренном выше примере, через n и степень диссоциации его при данных условиях через x, то в равновесной смеси будет иметься $(1-x)n$ молей водяного пара, xn молей водорода и $\frac{1}{2}xn$ молей кислорода. Общее число молей составит:

$$(1-x)n + xn + \frac{1}{2}xn = \frac{1}{2}(2+x)n,$$

а молярные концентрации z_{H_2O}, z_{H_2}, z_{O_2} водяного пара, водорода и кислорода будут соответственно равны:

$$z_{H_2O} = \frac{2(1-x)}{2+x};\quad z_{H_2} = \frac{2x}{2+x};$$

$$z_{O_2} = \frac{x}{2+x}.$$

Подставив найденные значения z_{H_2O}, z_{H_2}, z_{O_2} в уравнение закона действующих масс, получим:

$$\frac{x^3}{(1-x)^2(2+x)} = K.$$

По известному значению константы равновесия реакции из этого уравнения может быть вычислена степень диссоциации водяного пара при данных условиях.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ

Основной задачей расчета процессов горения является определение максимальной или теоретической температуры горения $T_г$, т. е. той температуры, которая устанавливается в камере сгорания (топке) при стационарном процессе горения с коэффициентом избытка воздуха, равным единице, без утечек тепла и полном сгорании топлива.

Рассмотрим горение топлива при постоянном давлении p, причем примем, что время установления равновесия настолько мало, что отводом тепла через стенки за время горения можно пренебречь.

В результате горения из $G_т$ *кг* топлива и $G_в$ *кг* воздуха, находящихся вначале при температуре T_0, образуется $G_{п.с} = G_т + G_в$ *кг* продуктов сгорания, нагревшихся за счет выделяющегося тепла до температуры $T_г$.

Для расчета температуры $T_г$ предположим, что реакция горения начинается при температуре T_0 и идет при этой температуре до установления концентрации продуктов сгорания, соответствующей равновесию реакции при температуре горения $T_г$ (которая является пока неопределенной), после чего образовавшаяся смесь газообразных продуктов реакции и имеющихся в смеси других газов нагревается за счет тепла, выделившегося при этой реакции, до температуры $T_г$.

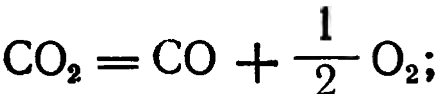
В качестве примера рассчитаем теоретическую температуру горения $T_г$ пропана C_3H_8 при сгорании его со стехиометрическим количеством воздуха при $p = 0{,}981$ *бар* без отвода тепла во вне (начальная температура реагентов предполагается равной 25° C).

Реакция горения пропана просходит по уравнению

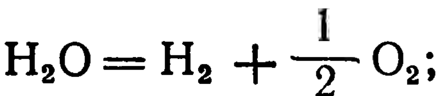


$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O + Q_p.$$

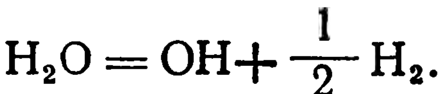
Вследствие высокой температуры горения CO_2 и H_2O частично диссоциируют, в результате чего часть выделяющегося при горении тепла будет затрачиваться на диссоциацию и суммарный тепловой эффект реакции уменьшится по сравнению с Q_p указанной реакции. Реакции диссоциации происходят по уравнениям:



$$CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2;$$



$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2;$$



$$H_2O = OH + \frac{1}{2} H_2.$$

Эти реакции хорошо изучены: значения констант равновесия их приводятся в следующей таблице:

Температура T_0, °K	Значение константы равновесия K при $p=0{,}981$ *бар*		
	K_1	K_2	K_3
	$CO_2=CO+\frac{1}{2}O_2$	$H_2O=H_2+\frac{1}{2}O_2$	$H_2O=OH+\frac{1}{2}H_2$
2 000	0,00148	0,000287	0,000309
2 200	0,00603	0,00115	0,00138
2 400	0,0209	0,00359	0,00495

Так как при сгорании 1 *кмоль* пропана образуется 3 *кмоль* CO_2 и 4 *кмоль* H_2O, причем некоторая доля их (равная x для CO_2 и y и z для H_2O соответственно двум возможным способам диссоциации) диссоциирует, то в равновесной смеси (т. е. в газообразных продуктах сгорания) будет иметься $3(1-x)$ *кмоль* CO_2, 3 *кмоль* CO, $4(1-y-z)$ *кмоль* водяных паров H_2O, $4z$ *кмоль* OH, $\left(\frac{3x}{2} + \frac{4y}{2}\right)$ *кмоль* O_2 и $\frac{4}{2}(2y + z)$ *кмоль* H_2.

Для сгорания 1 *кмоль* пропана требуется $5 \cdot \frac{100}{21} = 23{,}8$ *кмоль* воздуха; поэтому среди продуктов сгорания будет иметься еще 18,8 *кмоль* азота.

Парциальные давления каждого из продуктов сгорания равняются:

$$p_{CO_2} = \frac{3(1-x)}{n} p; \quad p_{CO} = \frac{3x}{n} p;$$

$$p_{H_2O} = \frac{4(1-y-z)}{n} p; \quad p_{OH} = \frac{4z}{n} p;$$

$$p_{O_2} = \frac{3x+4y}{2n}\, p; \quad p_{H_2} = \frac{4(2y+z)}{2n}\, p;$$

$$p_{N_2} = \frac{18,8}{n}\, p.$$

Здесь p — общее давление; n — общее число киломолей смеси, равное

$$n = 3(1-x) + 3x + 4(1-y-z) + 4z + \frac{3x}{2} +$$

$$+ \frac{4y}{2} + \frac{4}{2}(2y+z) + 18{,}8 = 3 + 4 + \frac{3x}{2} + 2y + 2z + 18{,}8 =$$

$$= 25{,}8 + \frac{3x}{2} + 2y + 2z \text{ кмоль}.$$

Из-за малости x, y и z величина n может быть принята равной 25,8 *кмоль*.

Применим к каждой из реакций диссоциации закон действующих масс. Учитывая, что молярная концентрация каждого из газов пропорциональна парциальному давлению его, получаем:

$$K_1 = \frac{x}{1-x}\left(\frac{3x+4y}{2n}\right)^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}};$$

$$K_2 = \frac{2y+z}{2(1-y-z)}\left(\frac{3x+4y}{2n}\right)^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}};$$

$$K_3 = \frac{z}{1-y-z}\left[\frac{4(2y+z)}{2n}\right]^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}.$$

Кроме этих трех уравнений, содержащих четыре неизвестных x, y, z и $T_г$, воспользуемся еще уравнением теплового баланса, согласно которому все тепло, выделившееся в результате сгорания топлива, затрачивается на нагревание продуктов сгорания от температуры T_0 до температуры $T_г$:

$$Q_{p298} = I_{T_г}^{(п.с)} - I_{298}^{(п.с)}.$$

Здесь $Q_{p,298}$ представляет собой теплоту реакции образования данной равновесной смеси при 25° С (и поэтому не равную теплоте сгорания топлива $Q_{т.с}$, поскольку последнюю обычно относят к 0° С), которая может быть вычислена по известным теплотам образования C_3H_8, CO_2, CO, H_2O, OH, соответственно равным при 25° С: 24 790, 94 030, 26 394, 57 800, 5 930 ~~ккал~~/*кмоль*.

$$Q_{p,298} = +23\,720z + 231\,200(1-y-z) +$$

$+ 79\,180x + 282\,090(1-x) - 24\,790$, а разность энтальпий $I_{T_г}^{(п.с)} - I_{298}^{(п.с)}$

равняется интегралу

$$\int_{298}^{T_г} \Sigma G_{(j)}\, c_p^{(j)}\, dT,$$

в котором теплоемкости $c_p^{(j)}$ предполагаются известными для каждого из реагентов.

Полученные четыре уравнения относительно $T_г$, x, y и z могут быть решены методом подбора. В рассматриваемом примере получим, что температура горения равняется 2 000° С.

При горении топлива в условиях V=const, в уравнения теплового баланса вместо I войдет U; в остальном расчет вполне аналогичен случаю p=const.

На практике количество воздуха, подаваемого в камеру сгорания, берут несколько больше теоретически необходимого, что приводит к понижению температуры горения. Избыток воздуха, составляющий в зависимости от типа топлива и способов его сжигания от 1÷1,2 до 2, требуется для обеспечения полного сгорания топлива в том случае, когда перемешивание топлива с воздухом является неполным (как это обычно имеет место в действительных условиях).

Как было показано выше, температура горения пропана составляет 2 000° С; для других углеводородов температура горения может состав-

лять бо́льшую величину. В частности, при сжигании водорода в чистом кислороде можно достичь температуры 2 700° С, а при сжигании ацетилена 3 200° С. Однако очень высоких температур при горении достичь нельзя; причина этого заключается в том, что при температурах 6 000° С практически все газы полностью диссоциируют.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, в которых реагирующие вещества находятся как в газообразной, так и в конденсированной (т. е. жидкой или твердой) фазах, называются **гетерогенными**.

В этом случае реакции происходят между газообразными реагентами и парами конденсированных фаз в объеме над конденсированными реагентами.

Если конденсированная фаза состоит из чистых веществ, то ясно, что при техническом равновесии парциальное давление каждой из соответствующих паровых фаз будет равняться давлению насыщения, которое при данной температуре будет иметь постоянное значение. Поэтому давления паровых фаз конденсированных реагентов войдут в величину константы равновесия в виде постоянного множителя. Это означает, что конденсированные реагенты фактически выпадут из выражения закона действующих масс; равным образом при вычислении максимальной полезной работы реакции следует учитывать только газообразные компоненты.

8-3. МАКСИМАЛЬНАЯ ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА РЕАКЦИИ

ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ $L'_{макс}$

Максимальная полезная работа, которая может быть произведена над внешним объемом работы в результате обратимой химической реакции, происходящей при постоянных T и p, равна, как это было показано в § 4-1, разности изобарных потенциалов системы в начальном и конечном состояниях, т. е. убыли изобарного потенциала, а при постоянных T и V — убыли свободной энергии:

$$L'_{p,\,T,\,макс}=\Phi_1-\Phi_2;$$
$$L'_{V,\,T,\,макс}=F_1-F_2.$$

Если реакция происходит между идеальными газами, то, воспользовавшись приведенным в § 8-2 выражением для Ф, после несложных преобразований получим:

$$L'_{p,\,T,\,макс}=\Sigma\Phi_\mu^{(j)}\left(M_{исх}^{(j)}-M^{(j)}\right)+R_\mu T\Sigma\left(M_{исх}^{(j)}\ln z_{исх}^{(j)}-M^{(j)}\ln z^{(j)}\right)=$$
$$=\Sigma\left(\Phi_\mu^{(j)}+R_\mu T\ln z^{(j)}\right)\left(M_{исх}^{(j)}-M^{(j)}\right)+R_\mu T\Sigma\left(M_{исх}^{(j)}\ln z_{исх}^{(j)}-\right.$$
$$\left.-M_{исх}^{(j)}\ln z^{(j)}\right).$$

Так как согласно (8-7) и (8-6)

$$\Sigma\left(\Phi_\mu^{(j)}+R_\mu T\ln z^{(j)}\right)\left(M_{исх}^{(j)}-M^{(j)}\right)=0,$$

то

$$L'_{p,\,T,\,макс}=R_\mu T\Sigma M_{исх}^{(j)}\left(\ln z_{исх}^{(j)}-\ln z^{(j)}\right). \qquad (8\text{-}14)$$

Если реагирующие газы в начальном состоянии взяты в стехиометрических соотношениях, то при полном превращении их (когда $M_{исх}^{(j)}=\nu_j$)

$$L'_{p,\,T,\,макс}=R_\mu T\Sigma\nu_j\left(\ln z_{исх}^{(j)}-\ln z^{(j)}\right).$$

Аналогично для реакции, происходящей при постоянных T и V, будем иметь:

$$L'_{T,\,V,\,\text{макс}} = R_\mu T \Sigma M^{(j)}_{\text{исх}} (\ln z^{(j)}_{\text{исх}} - \ln z^{(j)}) - V(p_{\text{исх}} - p)$$

или

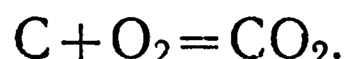
$$L'_{T,\,V,\,\text{макс}} = R_\mu T \Sigma \nu_j (\ln z^{(j)}_{\text{исх}} - \ln z^{(j)}) - V(p_{\text{исх}} - p). \qquad (8\text{-}15)$$

Примером обратимой реакции при постоянных T и p является реакция, происходящая в гальваническом элементе между электролитом и веществом положительного электрода при малой силе тока в замкнутой цепи, когда джоулевым теплом можно пренебречь. По величине максимальной э. д. с. элемента можно определить максимальную работу, а следовательно, и убыль изобарного потенциала в данной реакции.

При необратимом протекании реакции полезная работа будет меньше $L'_{\text{макс}}$.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Проанализируем подробнее превращение энергии при химической реакции окисления. Для определенности рассмотрим реакцию окисления твердого углерода:



$$C + O_2 = CO_2.$$

Тепловой эффект этой реакции в случае, когда реакция протекает при постоянных p и T ($p=0{,}981$ *бар*, $T=298°$ К), согласно данным табл. 8-1 составляет $Q_p = 94\,052$ *ккал/кмоль*.

Такое количество тепла выделяется при сгорании 1 *кмоль* углерода, если только полезная внешняя работа реакции равняется нулю.

Выделившееся при сгорании углерода тепло может быть с помощью теплового двигателя преобразовано в полезную внешнюю работу. Так как к. п. д. самых лучших тепловых двигателей равняется примерно 40%, то наибольшая полезная внешняя работа, которая может быть произведена с помощью тепловых двигателей за счет сжигания 1 *кмоль* углерода, составит около $0{,}4Q_p$, т. е. примерно 40 000 *ккал;* остальные 50 000 *ккал* будут рассеяны в окружающую среду.

С другой стороны, максимальная полезная работа, которая может быть произведена в результате реакции окисления углерода при обратимом ее проведении, равняется:

$$L'_{p\,T\,\text{макс}} = \Phi_{\text{исх}} - \Phi_{\text{кон}},$$

что согласно табл. 8-2 для рассматриваемых условий дает

$$L_{p\,T\,\text{макс}} = 94\,260 \text{ ккал/кмоль}.$$

Это означает, что в устройстве, которое позволило бы обратимым путем превращать выделяющуюся при химической реакции энергию в полезную внешнюю работу, минуя стадию превращения химической энергии в тепло, можно было бы получить полезную внешнюю работу, значительно бо́льшую той, которая вырабатывается использующим теплом сгорания тепловым двигателем. Применительно к рассматриваемой реакции было бы возможно получить полезную внешнюю работу, примерно равную 90 000 вместо 40 000 *ккал*.

Устройством, в котором химическая энергия преобразуется в полезную внешнюю работу, минуя стадию перехода ее в тепло, является гальванический элемент. В гальваническом элементе полезная работа выделяется в форме энергии электрического тока, причем химическая

реакция, за счет которой образуется электрический ток, может быть сколь угодно приближена к обратимой.

Гальванический элемент, в котором протекает реакция окисления твердого углерода (или какого-либо другого способного к окислению вещества), называется топливным элементом.

С помощью топливных элементов можно преобразовывать в полезную внешнюю работу значительно большую долю — в принципе все 100% — выделяющейся в результате химической реакции энергии (в 2 раза и более превышающую ту, которую можно получить в тепловых двигателях).

Коэффициент полезного действия топливного элемента (под которым следует понимать коэффициент использования энергии) не ограничен температурными факторами и зависит лишь от степени необратимости процесса в топливном элементе; его предельное значение равняется единице.

В настоящее время в разработке топливных элементов достигнуты значительные успехи.

8-4. РАСТВОРЫ

СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ РАСТВОРОВ

Раствором называется конденсированная фаза (жидкая или твердая), состоящая из нескольких компонентов. Если в растворе содержится значительно больше одного из компонентов, то этот компонент называется растворителем.

Состав раствора характеризуется его концентрацией (массовой c и молярной z).

Растворимости разных веществ друг в друге различны. Газы при не очень высоких давлениях обладают неограниченной растворимостью друг в друге, т. е. смешиваются в любых отношениях.

Жидкости растворяются друг в друге или в любых отношениях, или, что встречается наиболее часто, только в определенных отношениях; существуют жидкости, например керосин и вода, которые практически совершенно не растворяются друг в друге. В этом последнем случае каждый из компонентов смеси является независимым, так что присутствие другого компонента не влияет на его свойства. Твердые тела растворяются в жидкостях в ограниченной степени.

Раствор с максимальной возможной в данных условиях концентрацией растворенного вещества называется насыщенным раствором. Насыщенный раствор находится в равновесии с чистым растворяемым веществом. Растворимость одного вещества в другом, а следовательно, и концентрация насыщенного раствора зависят от температуры и давления раствора.

Растворение вещества сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла; наиболее часто при растворении наблюдается поглощение тепла.

Растворы, образование которых не сопровождается выделением или поглощением тепла, а также изменением объема, называются идеальными растворами.

В идеальном растворе химический потенциал j-го компонента имеет следующее простое выражение:

$$\varphi^{(j)} = \varphi_0^{(j)}(p, T) + RT \ln z^{(j)},$$

где $\varphi_0^{(j)}$ — химический потенциал чистого j-го компонента при данных p и T.

Между тепловым эффектом растворения и растворимостью одного вещества в другом существует следующая зависимость, вытекающая из общих термодинамических соотношений (например, из принципа смещения равновесия). В случае положительного теплового эффекта растворения (т. е. при выделении тепла при растворении) растворимость при повышении температуры уменьшается; в случае отрицательного теплового эффекта растворимость, наоборот, с ростом температуры повышается.

Рассмотрим подробнее свойства двойных или бинарных жидких растворов. Состояние двойного раствора определяется тремя независимыми переменными, в качестве которых могут быть взяты, например, давление раствора p, температура его T и концентрация растворенного вещества c.

Из общих условий равновесия следует, что в состоянии равновесия значения температуры и химических потенциалов растворенного вещества в соприкасающихся фазах должны быть равны.

Состояние двойного раствора характеризуется не двумя, а тремя независимыми параметрами, поэтому количественная зависимость между p и T в случае фазового равновесия при наличии растворенного вещества будет иной, чем для чистого растворителя. В частности, при растворении нелетучего вещества давление пара растворителя

над раствором уменьшается, температура кипения раствора повышается, а температура замерзания раствора понижается.

Указанные соотношения непосредственно следуют из принципа смещения равновесия. В самом деле, при введении в жидкую фазу нелетучего вещества должны происходить такие процессы, которые будут уменьшать эффект растворения нелетучего вещества, а именно: часть газообразной фазы (состоящей из паров растворителя) перейдет в жидкую фазу (чтобы скомпенсировать увеличение концентрации нелетучего вещества в растворе), следствием чего будет уменьшение давления пара над раствором и соответственно увеличение температуры кипения раствора.

Твердая фаза раствора состоит из чистого растворителя; количество переходящего при данных условиях в твердую фазу вещества растворителя будет согласно принципу смещения равновесия меньше, чем при отсутствии растворенного нелетучего вещества. Поэтому, для того чтобы перевести весь растворитель в твердую фазу, необходимо охладить раствор до более низкой температуры, т. е. температура замерзания раствора будет меньше, чем чистого растворителя.

В слабых и разбавленных двойных растворах давление насыщенного пара растворителя p_s над раствором меньше давления p_s^0 насыщенного пара над чистым растворителем на величину zp_s^0, т. е.

$$p_s^0 - p_s = zp_s^0. \tag{8-16}$$

Уравнение (8-16) выражает закон Рауля, согласно которому относительное понижение давления насыщенного пара при растворении равно молярной концентрации раствора.

Температура кипения раствора T_s, как уже указывалось, всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя T_s^0. Повышение температуры кипения раствора при данном внешнем давлении прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества и равно:

$$T_s - T_s^0 = \frac{R(T_s^0)^2}{r^0} z. \tag{8-17}$$

Это же уравнение определяет и понижение температуры замерзания (напомним, что теплота затвердевания r^0 отрицательна).

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Понятие осмотического давления хорошо иллюстрируется следующим известным опытом. В трубке, один конец которой закрыт полупроницаемой мембраной (проницаемой для воды, но не для сахара) и погружен в сосуд с водой, находится раствор сахара (рис. 8-3); уровень раствора в трубке выше уровня воды в сосуде на величину h. Это означает, что давление в растворе сахара $p^{(р)}$ выше давления в чистой воде при той же температуре, т. е.

$$p^{(р)} - p = \rho g h,$$

где ρ — плотность раствора сахара.

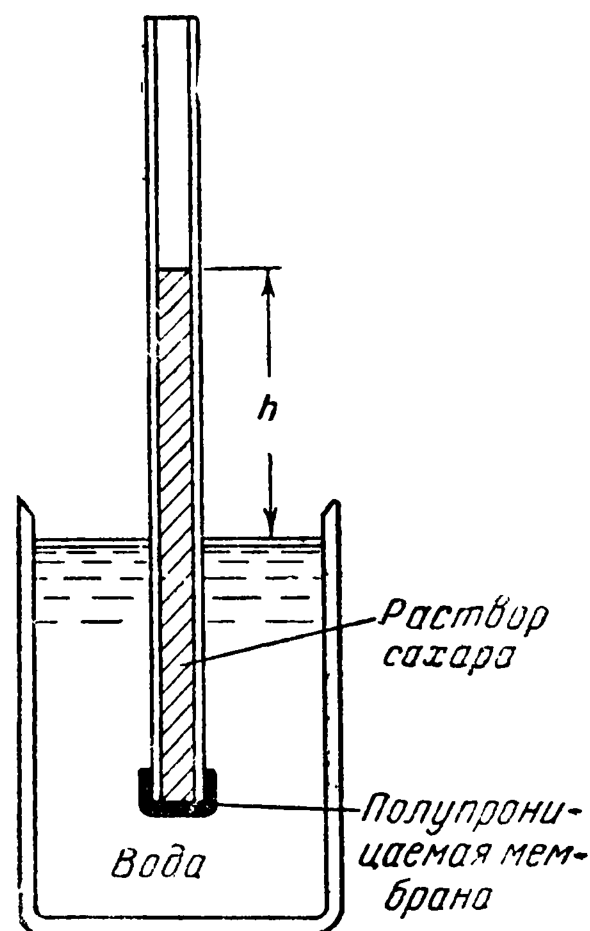


Рис. 8-3.

Величина $p^{(р)} - p = p_{осм}$ обусловлена наличием растворенного вещества (в данном случае сахара) и называется **осмотическим давлением**, производимым в растворе растворенным веществом.

Докажем, что в очень разбавленном, т. е. в идеальном, растворе осмотическое давление

$$p_{осм} - \frac{M^{(р)} R_\mu T}{V}, \tag{8-18}$$

где $M^{(р)}$ — число киломолей растворенного вещества, а V — объем раствора.

Внутренняя энергия U и объем V раствора являются однородными функциями p, T и числа молей $M^{(р)}$ и M^0 растворенного вещества и растворителя; это очевидно, так как при одновременном увеличении $M^{(р)}$ и M^0 в одно и то же число раз во столько же раз увеличатся U и V.

Разлагая U и V в ряд по степеням $M^{(р)}$ и ограничиваясь вследствие разбавленности раствора первыми членами разложения, получаем:

$$U = M^0 U_\mu^0 (p, T) + M^{(1)} U_\mu^{(р)} (p, T);$$

$$V = M^0 V_\mu^0 (p, T) + M^{(1)} V_\mu^{(р)} (p, T).$$

Здесь U_{μ}^{0} и V_{μ}^{0} представляют собой молярные внутреннюю энергию и объем чистого растворителя, а $U_{\mu}^{(p)}$ и $V_{\mu}^{(p)}$ — значения частных производных от $U(p, T, M^{0}, M^{(p)})$ и $V(p, T, M^{0}, M^{(p)})$ по $M^{(p)}$ при $M^{(p)}=0$:

$$U_{\mu}^{(p)}=\left(\frac{\partial U}{\partial M^{(p)}}\right)_{M^{(p)}=0};\quad V^{(p)}=\left(\frac{\partial V}{\partial M^{(p)}}\right)_{M^{(p)}=0}.$$

Воспользовавшись полученными значениями U и V, нетрудно найти энтропию раствора:

$$dS=\frac{dU}{T}+\frac{P}{T}dV=M^{0}\left(\frac{\partial U_{\mu}^{0}}{T}+\right.$$
$$\left.+\frac{P}{T}dV_{\mu}^{0}\right)+M^{(p)}\left(\frac{dU_{\mu}^{(p)}}{T}+\frac{p dV_{\mu}^{(p)}}{T}\right).$$

Так как $M^{(p)}$ и M^{0} произвольны, то каждый из членов в скобках должен представлять собой полный дифференциал, который мы обозначим через $dS_{\mu}^{0}(p, T)$ и $dS_{\mu}^{(p)}(p, T)$. Таким образом,

$$dS=M^{0}dS_{\mu}^{0}+M^{(p)}dS_{\mu}^{0}.$$

Проинтегрировав, получим:

$$S=M^{0}S_{\mu}^{0}(p, T)+M^{(p)}S_{\mu}^{0}(p, T)+S''(M^{0}, M^{(p)}),$$

где через S'' обозначена постоянная интегрирования, не зависящая от p и T и являющаяся функцией M^{0} и $M^{(p)}$. Чтобы определить S'', предположим, что температура T настолько велика, а давление p настолько мало, что весь раствор полностью испарится и будет представлять собой смесь двух идеальных газов. Воспользовавшись выражением для энтропии смеси двух идеальных газов и учитывая, что вследствие малости $M^{(p)}$

$$p^{0}=\frac{M_{0}}{M^{0}+M^{(p)}}p=p;$$
$$p^{(p)}=\frac{M^{(p)}}{M^{0}+M^{(p)}}=\frac{M^{(p)}}{M^{0}}p,$$

получим:

$$M^{0}S_{\mu}^{0}(p, T)+M^{(p)}S_{\mu}^{(p)}(p, T)+S''(M^{0}, M^{(p)})=$$
$$=(M^{0}C_{p\mu}^{0}+M^{(p)}C_{p\mu}^{(p)})\ln T-(M^{0}+M^{(p)})R\ln P-M^{(p)}R\ln\frac{M^{(p)}}{M^{0}}+$$
$$+M^{0}K^{0}+M^{(p)}K^{(p)},$$

где K^{0} и $K^{(p)}$ — численные постоянные.

Из этого следует, что

$$S''(M^{0}, M^{(p)})=-M^{(p)}R\ln\frac{M^{(p)}}{M^{0}}+M^{0}K^{0}+M^{(p)}K^{(p)}.$$

Напомним, что первый член в правой части есть не что иное, как энтропия смешения двух газов.

Свободная энергия раствора $U-TS$ будет равна:

$$F=M^{0}F_{\mu}^{0}(p, T)+M^{(p)}F_{\mu}^{(p)}(p, T)+M^{(p)}RT\ln\frac{M^{(p)}}{M^{0}}.$$

Полученный результат вполне разъясняет приведенные выше выражения для химического потенциала растворенного вещества в идеальном растворе.

Рассмотрим теперь систему, состоящую из раствора и чистого растворителя, разделенных полупроницаемой перегородкой. Свободная энергия всей системы равна:

$$F^{*}=U_{\mu}^{0}(p, T)+M^{0\prime}F_{\mu}^{(p)}(p-p_{oc}, T)+$$
$$+M^{(p)}F_{\mu}^{(p)}+M^{(p)}RT\ln\frac{M^{(p)}}{M^{0}}.$$

Здесь $M^{0\prime}$ есть число молей чистого растворителя; напомним, что давление в чистом растворителе меньше давления в растворе на величину осмотического давления.

Предположим, что произошло обратимое перемещение полупроницаемой перегородки при неизменных температуре и объеме всей системы. В результате величина M^0 изменится на dM^0, а $M^{0'}$ на $dM^{0'}=-dM^0$ (поскольку растворитель свободно проходит через мембрану). Объем раствора изменится при этом на величину $V_\mu^0 \ dM^0$; соответственно полезная внешняя работа, произведенная системой, составит:

$$dL' = p_{oc} V_\mu^0 \, dM^0.$$

Но полезная внешняя работа, совершаемая системой при обратимом изотермически-изохорическом процессе, равняется взятому с обратным знаком изменению свободной энергии; следовательно,

$$P_{oc} V_\mu^0 \, dM^0 + M^{(p)} RT \, dM^0$$

или, так как V_μ^0 практически не отличается, от V,

$$P_{oc} = \frac{M^{(p)} RT}{V}.$$

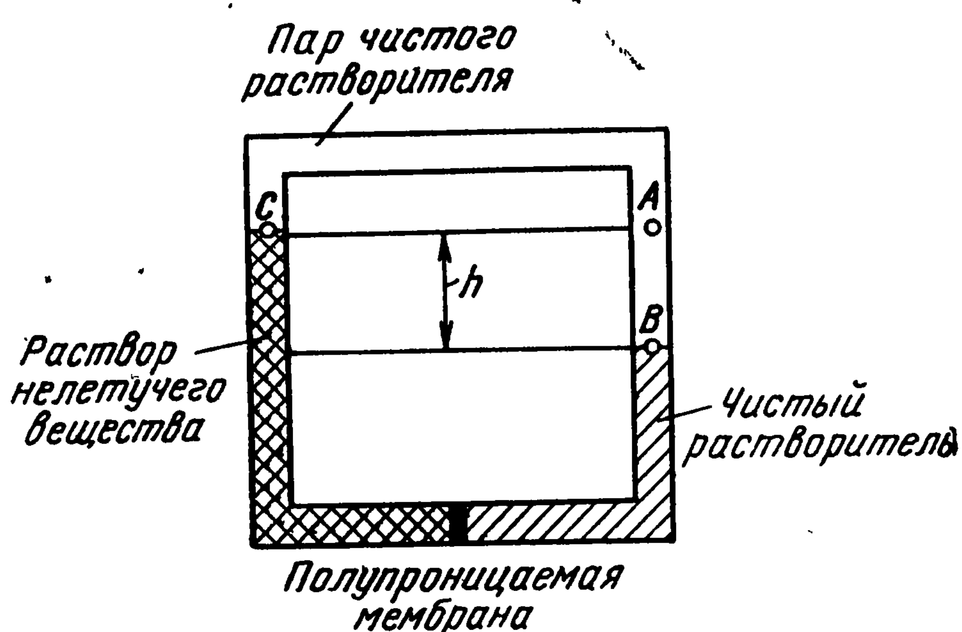


Рис. 8-4.

Определим теперь разность давлений насыщенного пара над раствором и чистым растворителем (рис. 8-4). Эта разность равна разности давлений в точках B и C. Но давление в точке C при равновесии равняется давлению в точке A; поэтому

$$p_s^0 - p_s = p_B - p_A = \rho^{0\,''} g h;$$

здесь $\rho^{0''}$ — плотность насыщенного пара.

С другой стороны, осмотическое давление p_{oc} равняется $\rho^0 g h$. Поэтому

$$\frac{p_s^0 - p_s}{p_{oc}} = \frac{\rho^{0\,''}}{\rho^0}.$$

Подставив вместо p_{oc} его значение $M^{(p)} RT/V$, получим:

$$p_s^0 - p_s = \frac{\rho^{0\,''}}{\rho^0} \frac{M^{(p)}}{M^0} \frac{RT}{V_\mu^0},$$

что (учитывая, что $V_\mu^0 \rho^0 \approx M^0$, $\rho^{0\,''} RT = p_s^0$) эквивалентно выражению (8-16).

Изменение температуры кипения раствора легко находится с помощью полученного выражения для $p_s^0 - p_s$ из формулы Клапейрона—Клаузиуса. Заменив в этой последней dp через $p_s^0 - p_s$ и учитывая, что удельный объем пара равен RT/p_s^0, имеем в полном согласии с (8-17):

$$T_s - T_s^0 = \frac{RT^2}{r^0} z.$$

T-c-ДИАГРАММА

Исследование процесса кипения и замерзания раствора любых концентраций удобно производить при помощи диаграммы состояния раствора, на которой по осям координат откладываются значения температуры T и состава (концентрации c или z) раствора при $p=\text{const}$.

В случае кипения идеального раствора двух жидкостей, смешивающихся друг с другом во всех отношениях, диаграмма состояния аналогична приведенной на рис. 8-5. Заштрихованная область $ABCD$ представляет собой область двухфазного состояния, в которой вещество находится в виде жидкого раствора и находящегося с ним в равновесии насыщенного пара.

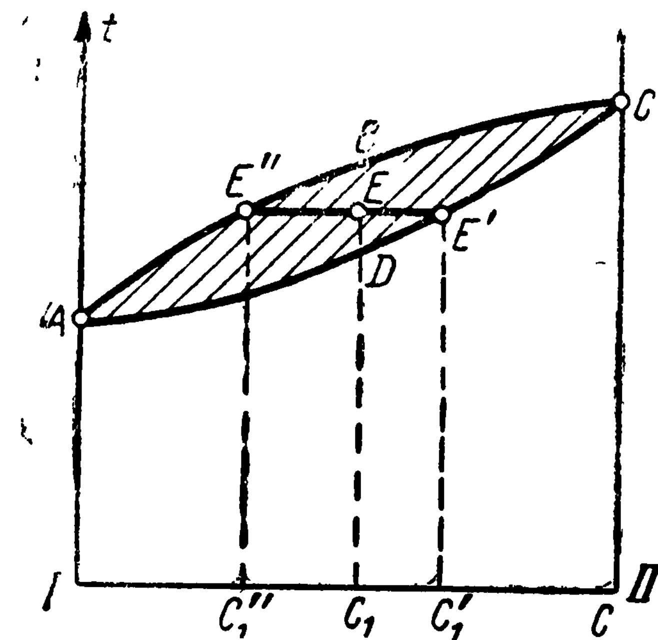


Рис. 8-5.

Область, лежащая над кривой ABC, является областью пара, а область под кривой ADC — областью жидого раствора.

Как видно на рис. 8-5, составы жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии друг с другом, изображаются различными кривыми — кривой ABC, относящейся к насыщенному пару, и кривой ADC, относящейся к жидкой фазе.

Точки пересечения горизонтальных линий с кривыми ABC и ADC, ограничивающими область равновесного существования двух фаз, определяют состав фаз, на которые при данных p и T происходит распадение раствора. Возьмем какую-либо точку внутри области $ABCD$ двухфазного состояния, например точку E, соответствующую концентрации c_1 растворенного вещества I. В точке E вещество состоит из $G^{(1)}$ *кг* жидкой фазы, состояние которой характеризуется точкой E' с концентрацией c_1', и $G^{(2)}$ *кг* насыщенного пара, состояние которого характеризуется точкой E'' с концентрацией c_1''. При этом соотношение между количествами обеих фаз, так же как и в случае равновесия чистой жидкости со своим насыщенным паром, равно:

$$\frac{G^{(1)}}{G^{(2)}}=\frac{\text{отрезок } E''E}{\text{отрезок } E'E}.$$

В насыщенном паре (т. е. в точке E'') концентрация c''_2 вещества II, имеющего более высокую температуру кипения при данном давлении, т. е. менее летучего по сравнению с веществом I, имеет меньшую величину, чем концентрация его c_2' в находящейся в равновесии с паром жидкой фазе (точка E'). Иначе говоря, в случае жидких растворов пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара (первое правило Коновалова).

Предположим теперь, что происходит нагревание раствора, находящегося в закрытом сосуде, так что образующийся пар не отводится и все время находится над раствором (рис. 8-6).

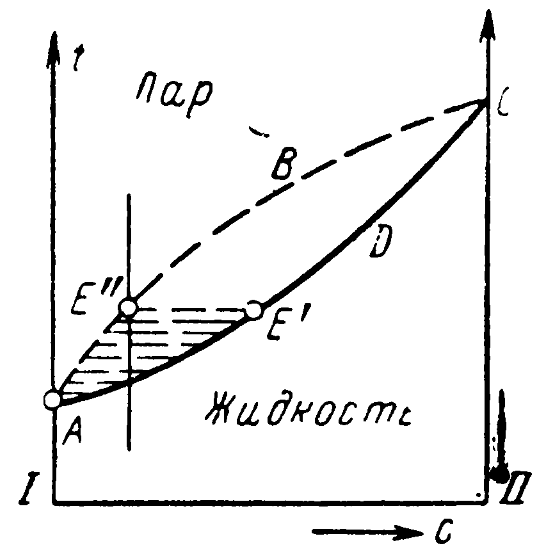


Рис. 8-6.

Процесс нагревания жидкости происходит при этом при постоянной концентрации раствора и изображается вертикальной прямой. При достижении температуры кипения в точке пересечения вертикальной прямой с нижней пограничной кривой ADC начнется кипение жидкости, причем образующийся пар, как видно из диаграммы состояния, будет иметь меньшую концентрацию вещества II, т. е. будет обогащен более летучим компонентом I, чем первоначально взятая жидкость. Вследствие этого в жидкости концентрация I компонента уменьшится, а концентрация растворенного вещества II возрастет, т. е. содержание высококипящего компонента в жидкости увеличится, что вызовет повышение температуры кипения. Таким образом, в отличие от температуры при кипении чистой жидкости температура жидкого раствора при кипении все время возрастает и изображающая состояние жидкой фазы точка перемещается по нижней пограничной кривой вверх до точки E'. Так как процесс кипения происходит без отвода пара, т. е. при постоянном общем составе, то соотношение между количеством пара и жидкости будет непрерывно увеличиваться, пока при некоторой температуре, более высокой, чем температура начала кипения, вся жидкость не превратится в пар и кипение не закончится (точка E''). В этот момент концентрация пара достигнет концентрации первоначально взятого раствора, и в дальнейшем при нагревании будет происходить лишь повышение температуры пара без изменения состава его. При охлаждении пара в тех же условиях процесс пойдет в обратном порядке. Нижнюю кривую ADC, вдоль которой меняется состояние жидкого раствора при кипении, называют кривой кипения, а верхнюю кривую ABC — кривой конденсации.

Если кипение жидкого раствора происходит в открытом сосуде, т. е. производит-

ся непрерывный отвод пара, то, поскольку пар беднее растворенным веществом, чем жидкость, по мере кипения жидкость будет обогащаться растворенным веществом. Этот эффект может быть использован для разделения жидких смесей. Комбинируя последовательные испарения и конденсации, можно добиться полного разделения смеси жидкостей. Такое разделение жидких смесей называется ректификацией.

РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В ряде технически важных вопросов бывает необходимо знать концентрации различных газов, растворенных в жидких или твердых телах.

В растворах, образуемых газами с жидкими или твердыми телами, концентрация газа прямо пропорциональна давлению газа над раствором.

Это соотношение называется законом Генри. Закон Генри справедлив только для слабых растворов; газы, хорошо растворяющиеся в жидкости, этому закону не подчиняются.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Растворяться друг в друге могут не только жидкости, но в некоторых случаях твердые тела. Растворы твердых тел называются твердыми растворами.

На рис. 8-7 изображена T—c-диаграмма для твердого раствора, имеющего зону несмесимости. Линия DEF представляет собой кривую затвердевания, а линия $DAEBF$ — кривую плавления. Выше кривой затвердевания находится область жидкого гомогенного раствора, ниже кривой плавления — область твердого раствора. Слева от линии DAa располагается область гомогенного твердого раствора с преобладанием первого компонента, а справа от линии FBb — область гомогенного раствора с преобладанием второго компонента. В области между кривыми затвердевания и плавления система состоит из трех фаз — жидкой фазы (точка E) и двух твердых фаз (точки A и B).

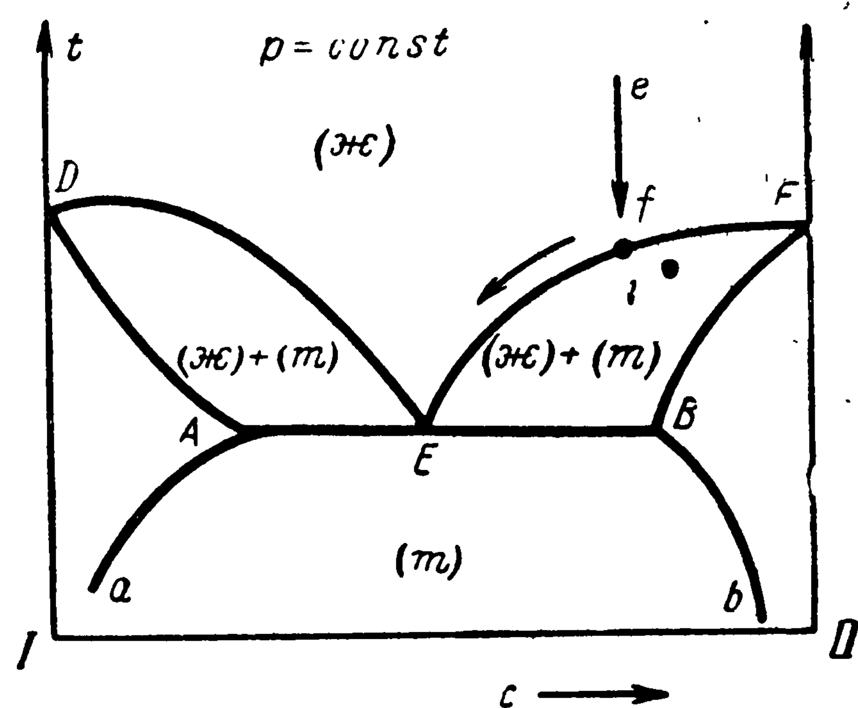


Рис. 8-7.

Область, лежащая между прямой AEB и граничными ветвями Aa и Bb, представляют собой зону несмесимости твердого раствора; здесь система представляет собой механическую смесь двух гомогенных растворов.

Точка E называется эвтектической точкой, а соответствующий ей раствор — эвтектикой.

При охлаждении жидкой фазы (например, вдоль вертикальной прямой ef) в точке f начинают образовываться кристаллы первого вещества, выпадающие из раствора. В результате этого жидкая фаза обогащается вторым веществом и дальнейшее охлаждение приводит к понижению температуры и перемещению вдоль линии затвердевания к точке E. При этом все время образуются кристаллы первого вещества, пока не будет достигнута точка E, в которой вместе с кристаллами первого вещества начинают образовываться кристаллы второго вещества. Температура больше не понижается до полного затвердевания всей оставшейся жидкости; при этом образуется смесь кристаллов обоих типов.

Часть вторая

РАБОЧИЕ ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЦИКЛОВ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

9-1. ОБРАТИМЫЕ ЦИКЛЫ

ЦИКЛ КАРНО

Простейшим циклом, как мы уже знаем из предыдущего, является цикл с двумя источниками тепла, температуры которых не равны друг другу.

Под источником тепла в дальнейшем подразумевается тело (или система тел равной температуры), которое может отдавать другим телам или, наоборот, получать от них тепло; обычно считается, что температура самого источника тепла при этом не меняется.

В § 3-2 было сказано, что если источник отдает рабочему телу тепло, то он называется теплоотдатчиком, а если получает от рабочего тела тепло — теплоприемником.

В рассматриваемом цикле с двумя источниками тепла теплоотдатчиком является источник, имеющий более высокую температуру T_1, а теплоприемником — источник тепла с меньшей температурой T_2.

В гл. 3 мы выяснили, каким образом может быть осуществлен обратимый цикл с двумя источниками тепла постоянной температуры. Так как температура любого из источников тепла в течение цикла не изменяется, то ясно, что для обратимого проведения рассматриваемого цикла подвод (а также отвод) тепла к рабочему телу от источников должен осуществляться изотермически при температурах T_1 и T_2 источников тепла.

Вследствие отсутствия источников тепла промежуточной температуры изменение температуры рабочего тела от температуры теплоотдатчика до температуры теплоприемника может происходить только адиабатически, причем, для того чтобы этот процесс был обратимым, необходимо, чтобы он протекал сравнительно медленно, т. е. квазистатически.

Поэтому всякий обратимый цикл с двумя источниками тепла должен состоять из четырех обратимых процессов — двух изотермических и двух адиабатических, чередующихся друг с другом (рис. 9-1,*а* и *б*).

Обратимый цикл с двумя источниками тепла, как уже известно, носит название обратимого цикла Карно. Повторим кратко основные свойства этого цикла.

За один цикл рабочим телом производится положительная полезная внешняя работа L', численно равная площади, заключенной внутри

контура цикла $abcd$; удельная полезная внешняя работа цикла равняется $l'=L'/G$, где G — масса рабочего тела [1].

Работа L' производится рабочим телом за счет доли тепла, полученного рабочим телом от теплоотдатчика. На верхней изотерме рабочее тело получает от теплоотдатчика количество тепла $Q_1=Gq_1$, большее, чем количество тепла $Q_2=Gq_2$, которое рабочее тело отдает теплоприемнику на нижней изотерме; разность количеств тепла Q_1 и Q_2 согласно первому началу термодинамики будет как раз равна работе L', производимой в течение цикла, т. е.

$$l'=q_1-q_2.$$

Количества тепла q_1 и q_2 соответственно равны:

$$q_1=T_1(s_b-s_a);$$

$$q_2=T_2(s_c-s_d)$$

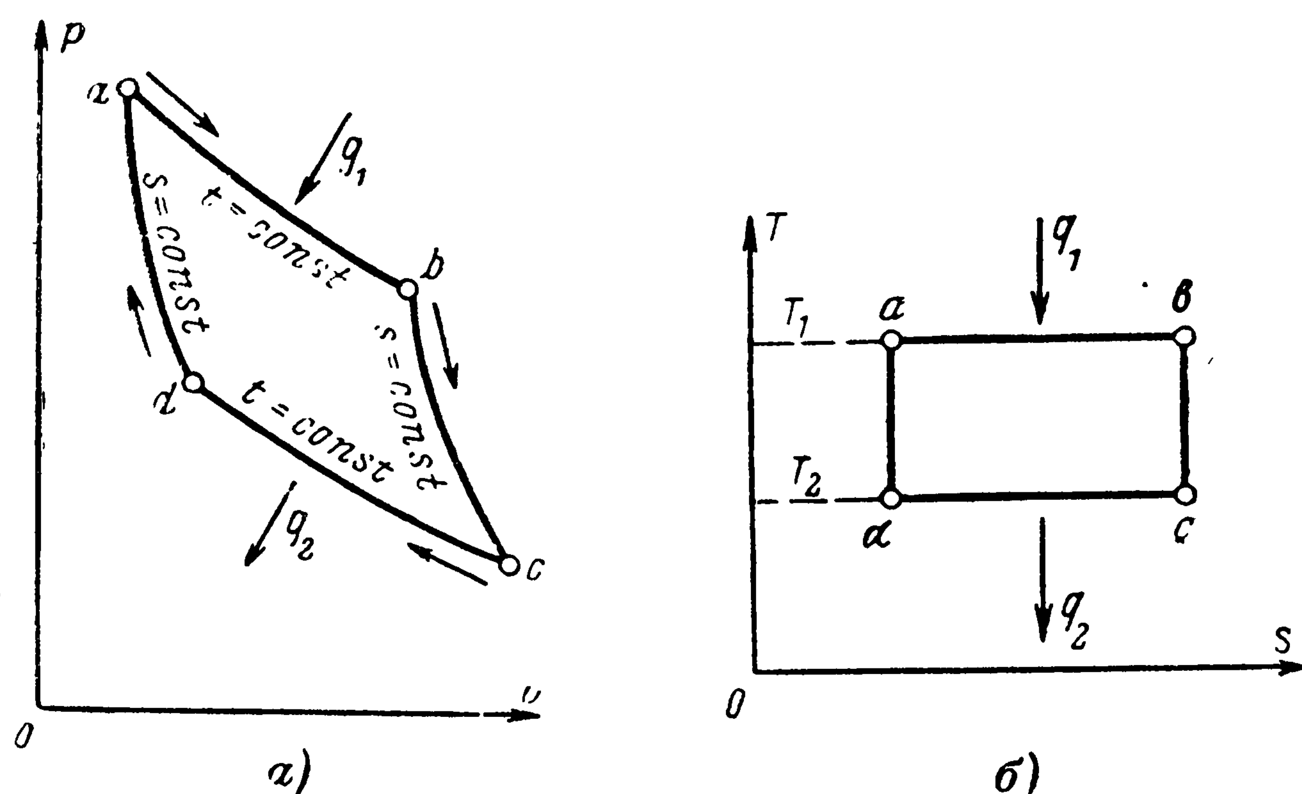


Рис. 9-1.

или, учитывая, что вследствие обратимого характера адиабатических процессов bc и da $s_c=s_b$, $s_d=s_a$,

$$q_2=T_2(s_b-s_a).$$

Обратимый цикл Карно может быть совершен как в прямом (т. е. по часовой стрелке), так и в обратном (против часовой стрелки) направлении.

Прямой цикл Карно, рассмотренный выше, называется **тепловым циклом** и служит прообразом рабочих циклов различных тепловых двигателей. Обратимый цикл Карно называется **холодильным циклом** и используется в тепловых насосах и холодильных машинах. При совершении обратного цикла Карно от источника тепла с меньшей температурой на 1 *кг* рабочего тела отнимается тепло q_2, а источнику тепла с более высокой температурой отдается тепло q_1 в количестве q_2+l', большем q_2; для осуществления обратного цикла требуется затрата внешней механической работы l', равной разности q_1-q_2.

В § 3-2 было показано, что степень полезного использования тепла в обратимом тепловом двигателе характеризуется **термическим к. п. д. цикла**, обозначаемым через η_t и представляющем собой отношение производимой за один цикл полезной внешней работы l' к ко-

[1] Во второй части книги под q_1, q_2 и l' понимаются **абсолютные значения** количеств тепла и работы.

личеству тепла q_1, поступившему в течение цикла от теплоотдатчика к рабочему телу. Согласно формуле (3-2)

$$\eta_t = \frac{l'}{q_1}.$$

Так как

$$l' = q_1 - q_2;\ q_1 = T_1 (s_b - s_a);\ q_2 = T_2 (s_b - s_a),$$

то

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad (9\text{-}1)$$

Мы подтвердили выведенную ранее в § 3-2 формулу, из которой следует, что **термический к. п. д. обратимого цикла Карно численно равен отношению разности абсолютных температур — теплоотдатчика и теплоприемника $T_1 - T_2$ к абсолютной температуре теплоотдатчика T_1.**

Из формулы (9-1) видно, что **термический к. п. д. обратимого цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и является функцией только температур источников тепла.**

Это утверждение, как мы знаем из предыдущего, составляет содержание **первой теоремы Карно.**

Сказанное выше не следует рассматривать как доказательство первой теоремы Карно: эта теорема была доказана в гл. 3 и явилась отправным пунктом для обоснования понятия энтропии. Приведенные здесь рассуждения, в которых с самого начала используется энтропия, являются лишь иллюстрацией основных теорем термодинамики.

ПРОИЗВОЛЬНЫЙ ОБРАТИМЫЙ ЦИКЛ

Для осуществления обратимого цикла Карно необходимо иметь минимальное количество источников тепла разной температуры, равное всего лишь двум. Для обратимого цикла более сложной формы требуется не два, а множество источников тепла разной температуры; в самом общем случае произвольного обратимого цикла *abcd* (рис. 9-2) необходимо иметь бесконечно большое количество источников тепла [1].

Удельная полезная работа произвольного обратимого цикла *abcd*

$$l' = q_1 - q_2$$

численно равняется площади цикла *abcd*, т. е. интегралу $\oint T ds$, взятому по контуру цикла; q_1 есть общее количество тепла, полученного рабочим телом от всех теплоотдатчиков, а q_2 — количество тепла, отданного рабочим телом всем теплоприемникам; q_1 и q_2 соответственно равны:

$$q_1 = \int_{abc} T\, ds;$$

$$q_2 = \int_{cda} T\, ds.$$

В выражении для q_1 интегрирование ведется по части *abc* контура цикла, которая соответствует взаимодействию рабочего тела с теплоотдатчиками (и где, следовательно, $ds > 0$), а в выражении для q_2 — по части *cda* контура, где рабочее тело отдает тепло теплоприемникам (т. е. где $ds < 0$).

[1] Условимся через *a* и *c* обозначать те точки цикла *abcd*, в которых энтропия имеет наибольшее и наименьшее значения, а через *b* и *d* — точки, отвечающие наивысшей и наинизшей температурам цикла.

Термический к. п. д. цикла *abcd,* выражение для которого может быть представлено в виде

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

равняется:

$$\eta_t = 1 - \frac{\int\limits_{cda} T\,ds}{\int\limits_{abc} T\,ds}. \tag{9-2}$$

Обозначим максимальную температуру в цикле через $T_{\text{макс}}$, а минимальную через $T_{\text{мин}}$; тогда, учитывая, что

$$\int\limits_{abc} T\,ds < T_{\text{макс}}(s_c - s_a),$$

$$\int\limits_{cda} T\,ds > T_{\text{мин}}(s_c - s_a)$$

и, следовательно,

$$\frac{\int\limits_{cda} T\,ds}{\int\limits_{abc} T\,ds} > \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}},$$

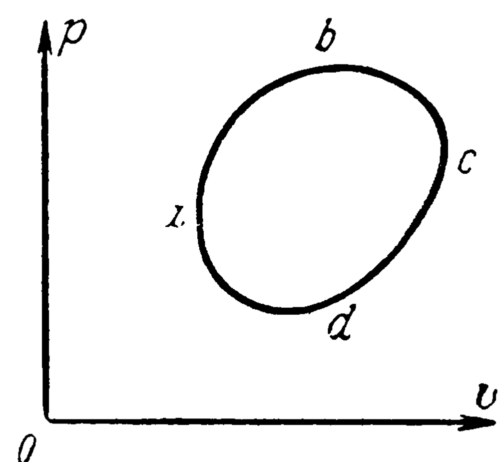


Рис. 9-2.

получаем:

$$\eta_t < 1 - \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}},$$

т. е. термический к. п. д. произвольного обратимого цикла не может быть больше термического к. п. д. обратимого цикла Карно, осуществленного между максимальной и минимальной температурами данного цикла (вторая теорема Карно).

Отсюда следует, что из всех возможных в данном температурном интервале (между $T_{\text{макс}}$ и $T_{\text{мин}}$) циклов термодинамически наивыгоднейшим, т. е. имеющим наивысший к. п. д., является цикл Карно.

Выражению (9-2) для термического к. п. д. произвольного обратимого цикла можно придать форму, аналогичную форме термического к. п. д. цикла Карно, если воспользоваться средними абсолютными температурами подвода и отвода тепла (т. е. средними значениями температуры на ветвях *abc* и *cda* цикла). По определению средних температур

$$T^{\text{ср}}_{\text{подв}} = \frac{1}{s_c - s_a}\int\limits_{abc} T\,ds;$$

$$T^{\text{ср}}_{\text{отв}} = \frac{1}{s_c - s_a}\int\limits_{cda} T\,ds.$$

Заменив в выражении (9-2) интегралы $\int\limits_{abc} T\,ds$, $\int\limits_{cda} T\,ds$ через произведение соответственной средней температуры на разность энтропии $s_c - s_a$, получим:

$$\eta_t = 1 - \frac{T^{\text{ср}}_{\text{отв}}}{T^{\text{ср}}_{\text{подв}}}. \tag{9-3}$$

ОБОБЩЕННЫЙ ЦИКЛ КАРНО

Воспользовавшись T—s-диаграммой, легко показать, что существуют обратимые циклы, отличающиеся по своей конфигурации от цикла Карно, но имеющие одинаковый с ним термический к. п. д.

Пусть имеется цикл $abcd$ (рис. 9-3), состоящий из двух изотерм ab и cd и двух эквидистантных линий [1]. В этом цикле рабочее тело изотермически расширяется от точки a до точки b, поглощая при этом от теплоотдатчика количество тепла $q_1=T_1(s_b-s_a)$, а затем изменяет свое состояние вдоль линии bc, отдавая при этом некоторое количество тепла, численно равное площади $be'c'cb$. Для осуществления обратимого перехода рабочего тела от точки b к точке c необходимо иметь множество источников тепла, значения температур которых должны составлять непрерывный ряд от T_1 до T_2. По достижении точки c рабочее тело изотермически сжимается, отдавая при этом теплоприемнику количество тепла $q_2=T_2(s_c-s_d)$, а затем возвращается по линии da к состоянию a. При переходе из точки d в точку a рабочее тело поглощает количество тепла q_{da}, численно равное площади $af'd'da$. Вследствие эквидистантности линий bc и ad площади $be'c'cb$ и $af'd'da$ равны друг другу и, следовательно, количества тепла q_{bc} и q_{da} одинаковы по абсолютной величине.

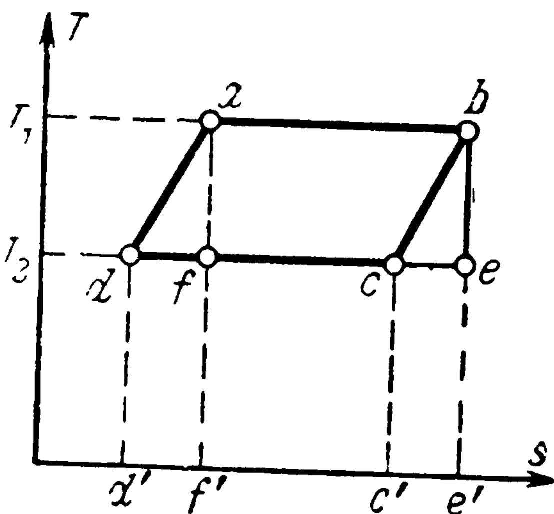


Рис. 9-3.

Так как температуры в точках c и d, а также a и b соответственно равны, то в качестве теплоотдачиков при осуществлении обратного перехода вдоль линии da можно использовать те же самые источники тепла, которые применялись ранее на линии bc в качестве теплоприемников.

Каждый из этих источников тепла при изменении состояния рабочего тела вдоль линии da отдает рабочему телу в точности такое же количество тепла, которое он получил ранее от рабочего тела на линии bc и, следовательно, в результате цикла не отдает и не получает избыточного количества тепла. Все эти промежуточные источники тепла являются только **регенераторами тепла**, которые получают на одном участке цикла от рабочего тела тепло и снова отдают его в том же самом количестве рабочему телу на другом участке цикла.

Использование тепла, выделяющегося на одном из участков цикла, для осуществления процесса на другом участке, имеющем одинаковые с ним температуры, называется **регенерацией тепла в цикле**.

В рассматриваемом цикле $abcd$ с эквидистантными линиями действительными или истинными источниками тепла являются только теплоотдатчик с температурой T_1 и теплоприемник с температурой T_2. Работа цикла совершается за счет тепла q_1, отдаваемого теплоотдатчиком рабочему телу, одна часть которого, равная q_1-q_2, преобразуется в полезную внешнюю работу, а другая, равная q_2, передается в виде тепла теплоприемнику при температуре T_2. Действительно,

$$l'=q_1-q_{bc}-q_2+q_{da}$$

или, так как

$$q_{bc}=q_{da},$$

$$l'=q_1-q_2.$$

---

[1] Эквидистантными линиями в термодинамике называют семейство линий, удовлетворяющих условию $dS/dT=\mathrm{idem}$ при $T=\mathrm{idem}$, т. е. имеющих при одинаковых температурах равный угловой коэффициент. Эквидистантными линиями изображаются, в частности, все процессы с одинаковой теплоемкостью.

Термический к. п. д. цикла равняется:

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1},$$

где

$$q_1 = T_1 (s_b - s_a);$$
$$q_2 = T_2 (s_c - s_d).$$

Вследствие эквидистантности линий bc и cd

$$s_b - s_a = s_c - s_d$$

и поэтому

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

т. е. термический к. п. д. обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками тепла с температурами T_1 и T_2 с переходом от температуры T_1 к T_2 и обратно по эквидистантным линиям с регенерацией тепла, равен термическому к. п. д. цикла Карно.

Обратимый цикл, состоящий из двух изотермических и двух эквидистантных линий, называется обобщенным циклом Карно.

Обычный цикл Карно вследствие эквидистантности адиабатических линий (изоэнтроп) может рассматриваться как частный случай обобщенного цикла Карно, характеризующийся нулевым значением регенерируемого количества тепла.

ПРОИЗВОЛЬНЫЙ ЦИКЛ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ТЕПЛА

Регенерация тепла может быть осуществлена не во всяком цикле, а лишь в таком, у которого имеются участки, соответствующие подводу и отводу тепла при однаковых температурах. Предположим, что мы имеем цикл, изображенный на рис. 9-4, у которого участки ab и cd являются изоэнтропами. В этом цикле тепло к рабочему телу подводится на участке bc, а отводится на участке da. Мы видим, что на этих участках нет точек с одинаковыми температурами. Поэтому регенерация тепла в таком цикле вообще невозможна.

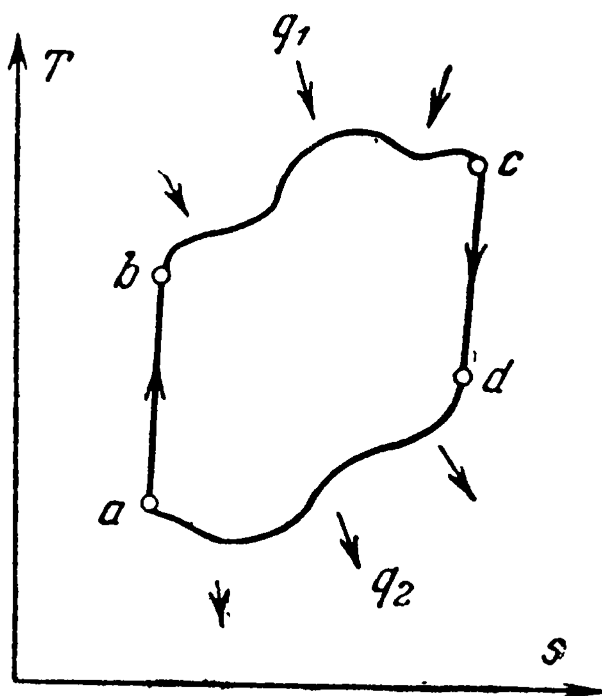


Рис. 9-4.

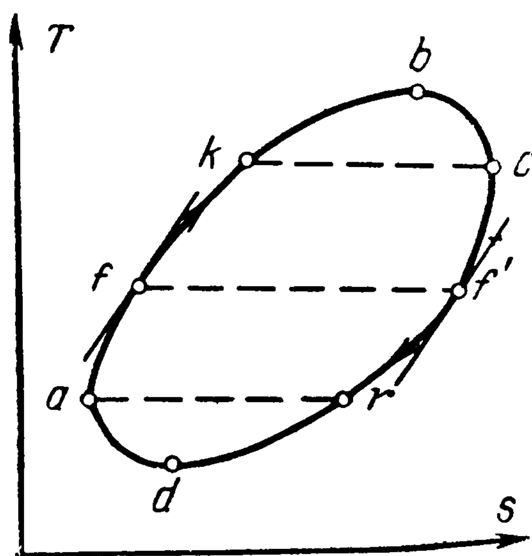


Рис. 9-5.

Рассмотрим теперь другой обратимый цикл, такой, в котором имеются участки подвода и отвода тепла с соответственно равными температурами. Пусть это будет цикл $abcd$, показанный на рис. 9-5. Рабочий перепад температур и энтропий в этом цикле соответствено равен $T_б - T_d$ и $s_c - s_a$. Подвод тепла к рабочему телу производится на верхней ветви abc цикла, а отвод тепла — на нижней ветви cda. На участках ak и cr тепло подводится и отводится при одинаковых температурах; благодаря этому тепло, отдаваемое рабочим телом на участке cr, может быть использовано для осуществления процесса на участке ak, т. е. в цикле возможна регенерация тепла. На рис. 9-5 видно, что процесс af может быть полностью осуществлен за счет тепла, выделяющегося в избытке на участке $f'r$, а процесс fk — частично за счет тепла

участка cf'. Поэтому подвод тепла к рабочему телу от внешних источников надо производить, начиная не с точки a, а с точки f, соответствующей более высокой температуре. Положение точки f определяется из условия равенства производных dT/ds на обеих ветвях цикла при одной и той же температуре (равной (T_f). Соответственно этому количество тепла, подведенного к рабочему телу от теплоотдачиков, будет равно:

$$q_1 = \int\limits_{abc} T\,ds - \int\limits_{af} T\,ds - \int\limits_{f'c} T\,ds = \int\limits_{fbf'} T\,ds,$$

а количество тепла, отданного рабочим телом теплоприемникам,

$$q_2 = \int\limits_{adc} T\,ds - \int\limits_{af} T\,ds - \int\limits_{f'c} T\,ds = \int\limits_{fdf'} T\,ds.$$

Полезная работа и термический к. п. д. цикла равняются:

$$l' = \int\limits_{fbf'} T\,ds - \int\limits_{fdf'} T\,ds = \oint\limits_{abcd} T\,ds;$$

$$\eta_{t\,\text{рег}} = 1 - \frac{\int\limits_{fdf'} T\,ds}{\int\limits_{fbf'} T\,ds}. \qquad (9\text{-}4)$$

Как и следовало ожидать, полезная работа регенеративного цикла, так же и всякого другого, определяется интегралом, взятым по всему контуру.

Учитывая, что, как это видно из выражений для q_1 и q_2,

$$\frac{\int\limits_{fdf'} T\,ds}{\int\limits_{fbf'} T\,ds} < \frac{\int\limits_{adc} T\,ds}{\int\limits_{abc} T\,ds},$$

причем

$$\int\limits_{fdf'} T\,ds > T_{\text{мин}}(s_{f'} - s_f),$$

$$\int\limits_{fbf'} T\,ds < T_{\text{макс}}(s_{f'} - s_f),$$

и имея в виду уравнение (9-2) для η_t аналогичного цикла без регенерации тепла, получаем:

$$\frac{T_{\text{макс}} - T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}} > \eta_{t,\,\text{рег}} > \eta_t,$$

т. е. термический к. п. д. регенеративного цикла всегда больше к. п. д. аналогичного цикла без регенерации тепла, но меньше термического к. п. д. цикла Карно, осуществленного между максимальной и минимальной температурами цикла.

Может сосуществовать и такой обратимый цикл, в котором есть участки подвода и отвода тепла, происходящих при одинаковых температурах, но на этих участках нет точек с одинаковыми значениями производных dT/ds. Таков, например, цикл, изображенный на рис. 9-6. Регенерация в таком цикле, конечно, возможна и она принесет эффект, аналогичный только что описанному. Термический к. п. д. цикла с ре-

генерацией тепла будет большим, чем к. п. д. цикла без регенерации хотя бы потому, что полезная работа у этих циклов одинакова (она определяется всегда интегралом, взятым по полному контуру цикла), а величина подведенного от внешних источников тепла q_1 у регенеративного цикла меньше на величину интеграла $\int_{cr} Tds$.

Следует сделать общий вывод, что **регенерация тепла в обратимых циклах всегда дает увеличение термического к. п. д. и приближает каждый из этих циклов к циклу Карно.** Поэтому во всех случаях, когда это представляется практически осуществимым, целесообразно для улучшения цикла видоизменить его форму так, чтобы стала возможной регенерация тепла. Так, напри-

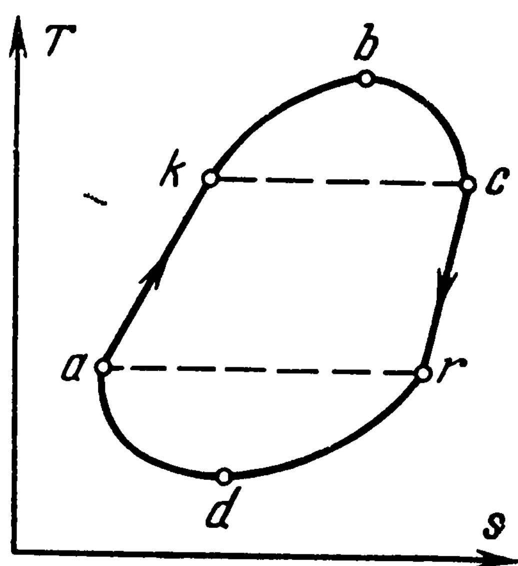


Рис. 9-6.

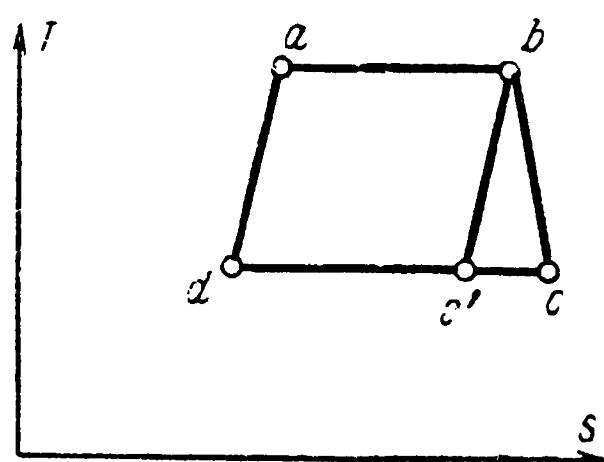


Рис. 9-7.

мер, в цикле $abcd$ (рис. 9-7) для этого нужно процесс bc заменить на процесс bc', эквидистантный ad. Так как в обоих циклах $abcd$ и $abc'd$ средняя абсолютная температура отвода тепла одинакова и равна T_2, а средняя температура подвода тепла в цикле $abc'd$, равная $q_{ab}/(s_b-s_a)$, больше, чем в цикле $abcd$ (поскольку $q_{ab}/(s_b-s_a) > q_{dabc}/(s_c-s_d)$), термический к. п. д. цикла $abc'd$ с регенерацией тепла будет больше, чем цикла $abcd$, т. е. без регенерации, $\eta_{t\text{рег}}>\eta_t$.

9-2. АНАЛИЗ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЦИКЛОВ

В настоящем параграфе рассматриваются общие методы анализа необратимых процессов, позволяющие определять полезную работу каждого из этих процессов и устанавливать степень термодинамического совершенства процессов.

ПОТЕРЯ ПОЛЕЗНОЙ ВНЕШНЕЙ РАБОТЫ ИЗ-ЗА НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА

В § 4-1 было показано, что в каждом состоянии тело обладает работоспособностью l'_0, равной

$$l'_0=i-i_0-T'(s-s_0).$$

Здесь i_0 и s_0 — удельные энтальпия и энтропия тела в состоянии равновесия с окружающей средой; T' — температура окружающей среды, i и s — удельные энтальпия и энтропия тела в данном состоянии. Работоспособность l'_0, как мы знаем, представляет собой максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть произведена телом при обратимом переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой, имеющей постоянные параметры T' и p'; l'_0 численно равна разности эксергии $э=i-T's$ в начальном и конечном состояниях.

В самом общем случае обратимый переход тела из данного начального состояния *1* в состояние равновесия 2_0 с окружающей средой состоит из обратимого изоэнтропического процесса *1*—*2'* и обратимого изотермического процесса $2'$—2_0, источником тепла для которого явля-

ется окружающая среда с температурой T' (рис. 9-8). При изоэнтропическом процессе $1—2'$ телом производится полезная внешняя работа $i'—i_{2'}$, эта работа передается внешнему объекту работы, посредством которого обеспечивается поддержание равновесного давления при изотермическом процессе $2'—2_0$. В процессе $2'—2_0$ производится полезная внешняя работа, равная согласно (2-9) разности полученного телом от окружающей среды тепла $T'(s_{2_0}—s_{2'})$ и изменения энтальпии $i_{2_0}—i_{2'}$. Суммарная полезная внешняя работа процесса $1—2'—2_0$ составит как раз указанную выше величину.

Можно также ввести понятие работоспособности данного количества тепла q, понимая под ним дополнительную полезную внешнюю работу, которая может быть произведена рабочим телом, получившим в обратимом процессе количество тепла q при постоянной температуре и затем обратимо перешедшим в состояние равновесия с окружающей средой. Пусть телу, состояние которого изображается точкой 1 (рис. 9-9), обратимо сообщается при постоянной температуре количество тепла q; в результате этого тело перейдет из состояния 1 в состояние 2, произведя при этом полезную внешнюю работу l'_{1-2}, равную согласно (2-9) $q—(i_2—i_1)$, причем $q=T_1(s_2—s_1)$.

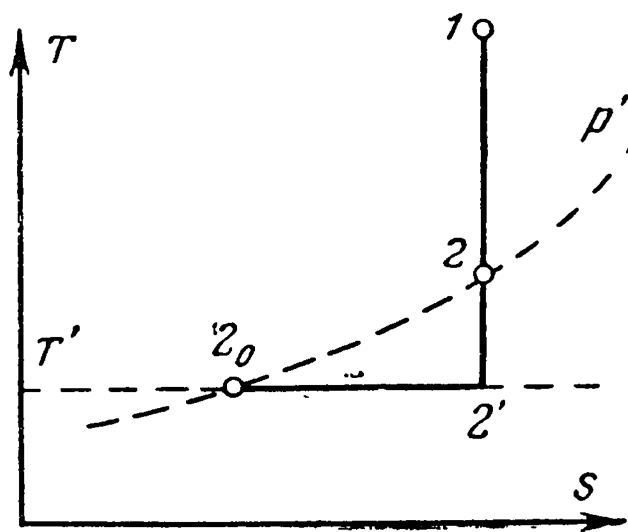


Рис. 9-8.

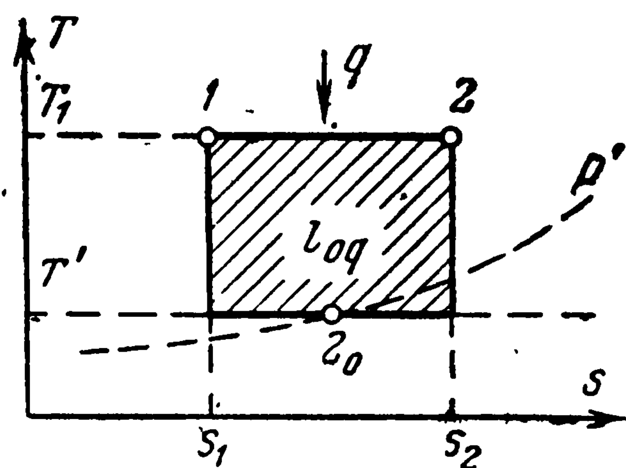


Рис. 9-9.

В процессе 122_0, который предполагается обратимым, может быть произведена полезная внешняя работа, равная сумме l'_{1-2} и $l'_{02}=i_2—i_{2_0}—T'(s_2—s_{2_0})$, т. е. $l'_{122_0}=T_1(s_2—s_1)—(i_2—i_1)+i_2—i_{2_0}—T'(s_2—s_{2_0})$. Раскрывая скобки, а затем прибавляя и вычитая $T's_1$, после простых преобразований получаем:

$$l'_{02}=l'_{01}+(T_1—T')(s_2—s_1).$$

Полезная внешняя работа обратимого процесса 122_0, таким образом, больше работоспособности начального состояния тела на величину $(T_1—T')(s_2—s_1)$, которую, учитывая, что $T(s_2—s_1)=q$, можно представить в виде $(T—T')q/T$:

$$l'_{122_0}=l'_{01}+\frac{T-T'}{T}q.$$

Дополнительная полезная внешняя работа $\frac{T-T'}{T}q$ произведена за счет тепла q; следовательно, работоспособность количества тепла q при температуре T составляет:

$$l'_{0q}=\frac{T-T'}{T}q \tag{9-5}$$

На рис. 9-9 работоспособность тепла, которую иногда называют **эксергией теплового потока**, изображена заштрихованной площадью.

Формула (9-5) представляется вполне очевидной; она выражает тот факт, что между температурами T и T' может быть осуществлен обратимый цикл Карно и получена полезная внешняя работа, равная

$$\frac{T-T'}{T}q.$$

Если тело переходит в состояние равновесия с окружающей средой необратимо, так что энтропия всей системы, т. е. тела и окружающей среды, увеличивается при этом на Δs^*, полезная внешняя работа l', производимая телом, уменьшается на величину $\Delta l'_0$, равную $T'\Delta s^*$ и называемую потерей работоспособности:

$$l'=l'_0-T'\Delta s^*.$$

Из выражения для l'_0 следует, что если возможны несколько состояний тела с одинаковым значением энтальпии, то наибольшей работоспособностью тело обладает в состоянии с наименьшим значением энтропии.

При переходе тела из исходного состояния в другое состояние *2*, не являющееся состоянием равновесия с окружающей средой, производимая телом полезная внешняя работа зависит от пути перехода, а также от того, является ли этот переход обратимым или необратимым. Если при обратимом переходе по заданному пути производится работа $l'_{1-2,\,обр}$, то при необратимом переходе по тому же самому пути производится меньшая работа $l'_{1-2}<l'_{1-2,\,обр}$, т. е. работа обратимого процесса является максимальной.

Соотношение между полезной внешней работой при обратимом и необратимом проведении одного и того же процесса можно установить из следующих простых соотношений.

При обратимом переходе из состояния *1* в состояние *2* полезная внешняя работа на основании термодинамического тождества равняется:

$$l'_{1-2,\,обр}=\int_1^2 T\,ds+i_1-i_2.$$

Здесь интеграл $\int_1^2 T\,ds$ представляет собой количество тепла, полученное телом от источников тепла при обратимом процессе, которое мы обозначим через $q_{обр}$.

При необратимом переходе из состояния *1* в состояние *2* по тому же самому пути полезная внешняя работа будет на основании первого начала термодинамики равна:

$$l'_{1-2}=\int_1^2 dq+i_1-i_2,$$

где $\int_1^2 dq=q_{необр}$ — тепло, полученное телом от источников тепла при необратимом переходе.

Вследствие необратимости процесса энтропия всей системы (т. е. тела и источников тепла, в число которых следует включить и окружающую среду) увеличится на положительную величину ds^*, определяемую равенством

$$ds^*=-\frac{dq_{необр}}{T}+ds.$$

Из этого следует, что

$$q_{необр} = \int_1^2 T\,ds - \int_1^2 T\,ds^*,$$

и поэтому

$$l'_{1-2} = \int_1^2 T\,ds + i_1 - i_2 - \int_1^2 T\,ds^*,$$

т. е.

$$l'_{1-2,\,необр} = l'_{1-2,\,обр} - \int_1^2 T\,ds^*. \qquad (9\text{-}6)$$

Таким образом, полезная внешняя работа при необратимом проведении процесса меньше, чем при обратимом процессе, на $\int_1^2 T\,ds^*$. Положительную величину $\int_1^2 T\,ds^*$ называют **потерей полезной внешней работы** из-за необратимости процесса.

ПОТЕРЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ

Согласно формуле (9-6) необратимый процесс приводит к потере полезной внешней работы, равной $\int_1^2 T ds^*$. Поэтому может показаться, что именно величина потери полезной внешней работы служит определяющей термодинамической характеристикой необратимости процесса.

Однако это не совсем так. Дело в том, что при необратимом протекании процесса участвующие в процессе внешние источники тепла большей температуры, т. е. теплоотдатчики, отдают телу меньшее количество тепла, а источники тепла меньшей температуры, т. е. теплоприемники, получают от тела большее количество тепла по сравнению с тем же самым процессом, когда он осуществляется обратимо, так что в результате необратимого процесса не только имеет место уменьшение или потеря полезной внешней работы, но и появляется также некоторое избыточное, т. е. не перешедшее в полезную работу, тепло. Это избыточное тепло состоит или из неиспользованного тепла теплоотдающих источников или избытка тепла, полученного от тела теплопринимающими источниками, или из того и другого вместе.

При обратимом процессе от источников тепла, как было показано выше, тело получает количество тепла $q_{обр} = \int_1^2 T\,ds$, а при необратимом проведении того же самого процесса — количество тепла

$$q_{необр} = \int_1^2 q_{обр} - \int_1^2 T\,ds^*.$$

Таким образом, при необратимом проведении процесса не используется полезно, т. е. не превращается в полезную внешнюю работу процесса, количество тепла $q_{необр} - q_{обр}$, равное как и следовало ожидать, потере полезной внешней работы. Оставшееся неиспользованным количество тепла $\int_1^2 T\,ds^*$ находится в общем случае при температурах T, больших темепратуры T'_0 окружающей среды, и обладает работоспо-

собностью

$$l'_{0q}=\int_1^2 \frac{T-T'}{T} T\,ds^*$$

или

$$l'_{0q}=\int_1^2 T\,ds - T'\Delta s^*,$$

где Δs^* равняется интегралу $\int_1^2 ds^*$.

Соответственно этому действительная потеря полезной внешней работы оказывается меньше, чем $\int_1^2 T\,ds^*$, и составляет разность между уменьшением полезной внешней работы $\int_1^2 T\,ds^*$ и работоспособностью тепла, неиспользованного из-за необратимости процесса:

$$\int_1^2 T\,ds^* - \int_1^2 \frac{T-T'}{T} T\,ds^* = T'\Delta s^*.$$

Таким образом, действительной термодинамической характеристикой, определяющей использование энергии и, в частности, превращение тепла в работу при необратимом процессе, а следовательно, и степень необратимости процесса, является величина потери работоспособности $T'\Delta s^*$, равная произведению температуры окружающей среды на увеличение энтропии всей системы при необратимом процессе.

Все сказанное выше находится в полном соответствии с изложенным в § 3-6 и, в частности, с формулой (3-44) Гюи—Стодола.

КОЭФФИЦИЕНТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

То обстоятельство, что термодинамической характеристикой, определяющей эффективность использования энергии в реальных необратимых процессах, является потеря работоспособности $T'\Delta s^*$, позволяет рационально устанавливать разного рода коэффициенты, употребляемые при описании процессов и действия различных тепловых и механических аппаратов, в частности тех, которые входят в состав теплосиловых установок.

Совершенство процесса в каком-либо элементе теплосиловой установки обычно характеризуют так называемым относительным внутренним к. п. д. этого элемента, равным при элементах, предназначенных для получения механической работы, отношению действительной работы к теоретической, а при элементах, предназначенных для передачи тепла, — отношению количества действительно переданного тепла к предельно возможному, теоретическому значению его.

Легко убедиться, что относительный к. п. д. не может в полной мере характеризовать совершенство процессов в данном элементе установки. Так, например, относительный к. п. д. в случае теплообменного аппарата совершенно не учитывает характера теплообмена, т. е. того, является ли он обратимым или необратимым. Вследствие этого два теплообменника с относительно одинаковыми утечками тепла будут иметь равные к. п. д., хотя процесс теплообмена может протекать в них при разных температурных напорах, т. е. с различной степенью необратимости и, соответственно, с неодинаковыми потерями работоспособности, что не позволяет

считать эти теплообменники, несмотря на одинаковые значения к. п. д., эквивалентными.

Относительный внутренний к. п. д. определяет потери работы только в данном элементе и поэтому не оценивает возможной компенсации этих потерь в последующих элементах теплосиловой установки. Из этого следует, что по известным значениям внутренних к. п. д. элементов установки лишь приближенно можно определить эффективность работы всей установки в целом и столь же приближенно установить наивыгоднейшие условия работы каждого из элементов, при которых эффективность установки будет оптимальной.

Численное значение относительного внутреннего к. п. д. дает представление лишь о потере работы в данном процессе, но не о потере работоспособности, которая одна только непосредственно связана со степенью совершенства процесса; поэтому относительный внутренний к. п. д. не может служить полной характеристикой термодинамического совершенства действительных процессов.

Исчерпывающей характеристикой термодинамического совершенства действительного процесса и соответственно аппарата, в котором осуществляется этот процесс, будет служить коэффициент, учитывающий потерю работоспособности в данном процессе.

Пусть некоторый процесс может происходить либо обратимо, либо необратимо. В первом случае будет произведена полезная внешняя работа $l'_{обр}$, во втором $l'_{необр}$, причем будет иметь место потеря работоспособности $\Delta l'_0$. Тогда отношение

$$\eta_э = \frac{l'_{обр} - \Delta l'_0}{l'_{обр}}, \tag{9-7}$$

называемое коэффициентом использования энергии в действительном процессе, будет служить мерой его термодинамического совершенства.

Особыми случаями при определении коэффициента использования энергии являются процессы превращения тепла в работу и процессы, в которых полезная внешняя работа не производится. В первом случае следует пользоваться отношением разности начальной работоспособности тепла, равной $l'_{0q} = \frac{T - T'}{T} q$, и потери работоспособности к начальной работоспособности тепла, т. е.

$$\eta_э = \frac{l'_{0q} - \Delta l'_0}{l'_{0q}}.$$

Во втором случае следует брать отношение разности начальной работоспособности тела и потери работоспособности к начальной работоспособности тела.

Рассмотрим в качестве иллюстрации вопрос о термодинамической характеристике процесса в теплообменном аппарате. Основные уравнения, описывающие процесс в теплообменнике, имеют следующий вид[1]:

$$I_1^{(1)} - I_2^{(1)} = Q;$$

$$I_1^{(2)} - I_2^{(2)} = -Q.$$

Оба этих уравнения выражают баланс тепла в теплообменнике и вытекают из общего уравнения сохранения энергии (2-9) в предположении, что скорость течения жидкости в теплообменнике постоянна или меняется незначительно, так что изменением кинетической энергии можно пренебречь; первое уравнение относится к потоку теплоотдающей жидкости, второе — к потоку теплополучающей жидкости.

---

[1] При расчете теплообменников при помощи приведенных ниже формул следует все величины брать полными, например *I кдж* (а не *i кдж/кг*).

Начальная работоспособность обеих жидкостей равняется сумме работоспособностей каждой из жидкостей на входе в теплообменник:

$$L_0' = L_0'^{(1)} + L_0'^{(2)} = [\dot{I}_1 - \dot{I}_0 - T'(S_1 - S_0)]^{(1)} + \\ + [\dot{I}_1 - \dot{I}_0 - T'(S_1 - S_0)]^{(2)}.$$

Воспользовавшись уравнениями теплового баланса, легко убедиться, что если бы внутри теплообменника отсутствовали потери, связанные с необратимостью процесса (обусловленные действием сил трения и теплообменом при конечной разности температур), то суммарная работоспособность обеих жидкостей не изменилась бы.

Потери работоспособности в теплообменнике складываются из потерь на трение и потерь из-за необратимого теплообмена. Первые, учитывая, что приращение энтропии всей системы в целом есть $(S_2 - S_1)^{(1)} + (S_2 - S_1)^{(2)}$, составляют:

$$\Delta L'_{0,\text{тр}} = T'(S_2 - S_1)^{(1)} + T'(S_2 - S_1)^{(2)};$$

вторые численно равняются:

$$\Delta L'_{0q} = \left(\int_1^2 \frac{T - T'}{T}\, dq\right)^{(1)} - \left(\int_1^2 \frac{T - T'}{T}\, dq\right)^{(2)} = \int_1^2 \frac{T'(T^{(1)} - T^{(2)})}{T^{(1)} T^{(2)}}\, dq.$$

Разность температур обеих жидкостей в теплообменнике сравнительно невелика (при противотоке она имеет порядок десятка градусов); поэтому $\Delta L'_{0q}$ по порядку величины будет равна $\frac{T'\varepsilon}{T_1^{(1)} T_2^{(2)}}$, где ε — среднее значение разности температур $T^{(1)} - T^{(2)}$.

Общая потеря работоспособности в теплообменнике составляет:

$$\Delta L'_0 = T'[(S_2 - S_1)^{(1)} + (S_2 - S_1)^{(2)}] + \int_1^2 \frac{T'(T^{(1)} - T^{(2)})}{T^{(1)} T^{(2)}}\, dq.$$

Коэффициент использования энергии в теплообменнике равняется:

$$\eta_э = \frac{L'_0 - (\Delta L'_{0\text{тр}} + \Delta L'_{0q})}{L_0}.$$

Подставив сюда значения L'_0, $\Delta L'_{0\,\text{тр}}$, $\Delta L'_{0q}$ и выразив L'_0 через разность эксергий $Э - Э_0$, после простых преобразований с использованием уравнений теплового баланса получим следующее окончательное выражение для коэффициента использования энергии:

$$\eta_э = \frac{(Э_2 - Э_0)^{(1)} + (Э_2 - Э_0)^{(2)} - \int_1^2 \frac{T'(T^{(1)} - T^{(2)})}{T^{(1)} T^{(2)}}\, dQ}{(Э_1 - Э_0)^{(1)} + (Э_1 - Э_0)^{(2)}}.$$

Первые два члена числителя представляют собой работоспособность обеих жидкостей на выходе из теплообменника; в частности, если не учитывать потери работоспособности из-за необратимого теплообмена $\Delta L'_{0q}$, то численное значение $\eta_э$ будет равно отношению работоспособностей обоих потоков на выходе и входе в теплообменник.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА. СТУПЕНЧАТЫЙ ПОДОГРЕВ

Все действительные или реальные процессы являются процессами необратимыми и поэтому сопровождаются потерями работоспособности.

Преодолеть необратимость полностью невозможно; тем не менее рациональной организацией процесса можно уменьшить вредное влияние необратимости и свести потерю работоспособности к минимуму.

Условия осуществления действительного процесса, при которых потеря работоспособности минимальна, называются оптимальными условиями; они соответствуют максимуму коэффициента использования энергии и поэтому определяются требованием равенства дифференциала $\eta_э$ нулю, т. е.

$$d\eta_э = 0.$$

Рассмотрим в качестве примера задачу о наиболее выгодном, т. е. оптимальном, распределении температур при ступенчатом подогреве.

Эта задача заключается в следующем. Имеется конечное число источников тепла разной температуры, с помощью которых осуществляется подогрев тепла от температуры $T_{нач}$ до температуры $T_{кон}$, при этом состояние тела меняется от данного исходного состояния, характеризуемого значениями температуры и удельной энтропии $T_{нач}$, $s_{нач}$, до заданного конечного состояния с параметрами $T_{кон}$, $s_{кон}$. Спрашивается, каковы должны быть температуры источников тепла, чтобы подогрев тела происходит оптимально, т. е. с наименьшей потерей работоспособности?

С подобной задачей часто встречаются на практике, например в паросиловых установках при регенеративном подогреве питательной воды путем отбора из турбины некоторого количества насыщенного пара.

Пусть число источников тепла или подогревателей есть n, температуры источников постоянны и равны в порядке возрастания $T^{(n)}, \ldots T^{(j)}, \ldots T^{(1)}$, причем $T^{(n)} = T_{нач}$, $T^{(1)} = T_{кон}$.

Предположим, что на выходе из $(j+1)$-го подогревателя температура тела не отличается от температуры $T^{(j+1)}$ этого подогревателя. Тогда на входе в j-й подогреватель температура тела будет $T^{(j+1)}$.

Теплообмен между источниками тепла и нагреваемым телом вследствие неравенства температур имеет необратимый характер. Приращение энтропии всей системы из-за необратимости теплообмена в j-м подогревателе равняется:

$$\Delta s^{*(j)} = -\frac{\Delta q^{(j)}}{T^{(j)}} + \Delta s^{(j)},$$

где $\Delta q^{(j)}$ есть количество тепла, переданное источником тепла в j-м подогревателе телу, равное согласно уравнению теплового баланса

$$\Delta q^{(j)} = c\,(T^{(j)} - T^{(j+1)}),$$

а $\Delta s^{(j)}$ есть прирост энтропии тела в j-м подогревателе. Таким образом,

$$\Delta s^{*(j)} = \Delta s^{(j)} - c\left(1 - \frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}\right).$$

В дальнейшем предполагается, что процесс подогрева тела происходит при неизменном значении теплоемкости тела c (можно рассматривать ее как среднюю в интервале от $T_{нач}$ до $T_{кон}$).

Общий прирост энтропии системы $\Delta s^* = \Sigma \Delta s^{*(j)}$ в результате подогрева составит:

$$\Delta s^* = s_{\text{кон}} - s_{\text{нач}} - c \sum_{j=1}^{n+1} \left(1 - \frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}\right).$$

Соответственно общая потеря работоспособности будет равна:

$$\Delta l'_0 = T' (s_{\text{кон}} - s_{\text{нач}}) - cT' \sum_{j=1}^{n+1} \left(1 - \frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}\right).$$

Распределение температур источников тепла будет наивыгоднейшим (оптимальным) в том случае, когда общая потеря работоспособности минимальна. Чтобы найти условия минимума $\Delta l'_0$, обозначим отношение $\frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}$ через $x^{(j)}$, после чего выражение для $\Delta l'$ может быть представлено в виде

$$\Delta l'_0 = \alpha - \beta \sum_{j=1}^{n+1} (1 - x^{(j)}),$$

где α и β — постоянные величины, равные соответственно $T' (s_{\text{кон}} - s_{\text{нач}})$ и cT'; при этом все переменные $x^{(j)}$ связаны соотношением

$$x^{(1)} x^{(2)} \dots x^{(n)} = \frac{T_{\text{нач}}}{T_{\text{кон}}}.$$

По условию минимума величины $\Delta l'$ имеем:

$$\Sigma dx^{(j)} = 0.$$

С другой стороны, поскольку произведение всех $x^{(j)}$ постоянно,

$$\Sigma \frac{dx^{(j)}}{x^{(j)}} = 0.$$

Умножив это уравнение на некоторый множитель λ и вычтя его из предыдущего уравнения, найдем:

$$\Sigma \left(1 - \frac{\lambda}{x^{(j)}}\right) dx^{(j)} = 0.$$

Выбрав множитель λ так, чтобы в этом уравнении коэффициент при дифференциале зависимого переменного обратился в нуль, и имея в виду, что уравнение удовлетворяется, если все множители при независимых дифференциалах обращаются в нуль, получим:

$$x^{(j)} = \lambda$$

или окончательно

$$\frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}} = \sqrt[n]{\frac{T_{\text{нач}}}{T_{\text{кон}}}}. \qquad (9\text{-}8)$$

Ясно, что это условие будет отвечать и максимуму $\eta_э$, равному

$$\eta_э = 1 - \frac{\Delta l'_0}{\int\limits_1^2 \frac{T - T'}{T} c\, dT},$$

поскольку согласно сделанному предложению о постоянстве теплоемкости подогреваемого тела c стоящий в знаменателе интеграл представляет собой постоянную величину, равную

$$c (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}) - T' (s_{\text{кон}} - s_{\text{нач}}).$$

Таким образом, оптимальное распределение абсолютных температур при ступенчатом подогреве тела в заданном интервале температур (осуществляемом с помощью конечного числа источников тепла постоянной температуры) представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $\sqrt[n]{T_{кон}/T_{нач}}$.

ПОТЕРЯ РАБОТЫ В НЕОБРАТИМОМ ЦИКЛЕ

Рассмотрим необратимый цикл *abcd* (рис. 9-10) с двумя источниками тепла с температурами T_1 и T_2.

Если бы все процессы в цикле были обратимы, то между этими источниками тепла мог бы быть осуществлен цикл Карно, который при том же самом количестве подведенного тепла изобразился бы на $T—s$ диаграмме прямоугольником *ABCD*. На рисунке видно, что необратимый цикл *abcd* по форме отличается от идеального обратимого цикла *ABCD*. Вследствие необратимости составляющих цикл процессов происходит изменение внешнего вида цикла: цикл сжимается по вертикали (поскольку температура рабочего тела при необратимом теплообмене меньше температуры теплоотдатчика и больше температуры теплоприемника) и смещается по горизонтали вправо из-за обусловленного необратимостью увеличения прироста энтропии рабочего тела. Деформация формы цикла тем сильнее, чем больше необратимость процессов цикла.

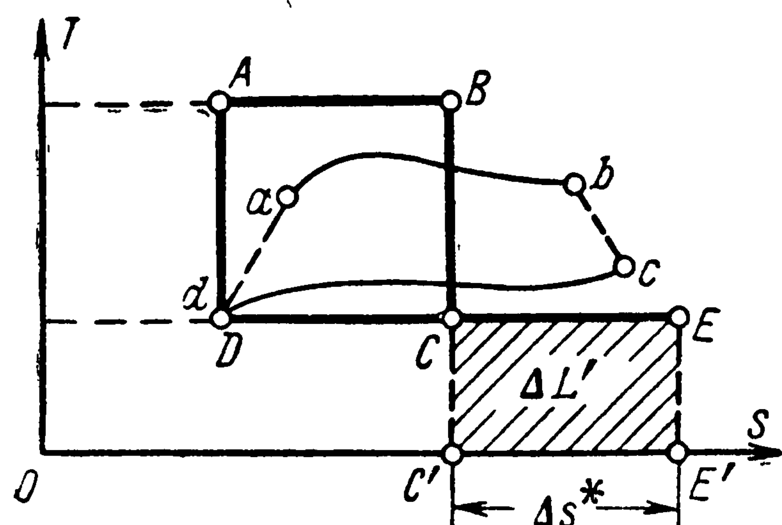


Рис. 9-10.

На рис. 9-10 процессы подвода и отвода тепла изображены сплошными линиями *ab* и *cd*, поскольку эти процессы являются внешне необратимыми; остальные необратимые процессы цикла обозначены пунктиром. Предположим, как это мы уже сделали ранее, что в циклах *abcd* и *ABCD* к рабочему телу подводится одно и то же количество тепла q_1, т. е.

$$\int\limits_{ab} T\,ds = T_1(s_B - s_A).$$

Количество тепла q_2, отданного рабочим телом теплоприемнику, в цикле *abcd* равняется:

$$q_2 = \int\limits_{cd} T\,ds = T_2(s_E - s_D).$$

В обратимом цикле *ABCD* тепло, отданное теплоприемнику, равняется:

$$q_{2,\,обр} = T_2(s_C - s_D),$$

т. е. q_2 больше $q_{2,\,обр}$ на величину $T_2(s_E - s_C)$.

Разность энтропии в точках *E* и *C* представляет собой отнесенное к 1 *кг* рабочего тела приращение энтропии Δs^* всей системы в целом (т. е. рабочего тела и источников тепла) за один цикл.

Действительно, Δs^* равняется сумме изменений энтропии теплоотдатчика, теплоприемника и рабочего тела; поскольку рабочее тело возвращается в конце цикла в исходному состоянию, изменение энтропии

его равно нулю. Изменение энтропии теплоотдатчика равно $-q_1/T_1$, а теплоприемника (которым во всех тепловых двигателях является окружающая среда с температурой $T'=T_2$) равно q_2/T_2; поэтому

$$\Delta s^* = -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2}.$$

Так как

$$q_2 = q_{2,\text{обр}} + T_2 (s_E - s_C),$$

то

$$\Delta s^* = -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_{2,\text{обр}}}{T_2} + s_E - s_C.$$

Но в обратимом цикле $ABCD$

$$-\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_{2,\text{обр}}}{T_2} = 0$$

и, следовательно,

$$\Delta s^* = s_E - s_C.$$

Из этого вытекает следующий простой способ графического определения приращения энтропии системы в любом необратимом цикле по известным значениям q_1, q_2. На плоскости $T—s$ проводят изотерму $T=T'$, причем $T'=T_2$, и откладывают на ней точку D начального состояния рабочего тела и точку C начала процесса отвода тепла в обратимом цикле Карно с тем же q_1. Затем на указанной изотерме находят точку E, определяемую условием $T_2(s_E-s_D)=q_2$; длина отрезка EC (или $E'C'$) составит искомое значение приращения энтропии системы Δs^*.

Этот прием имеет самое общее значение и может применяться и в тех случаях, когда необходимо вычислить приращение энтропии системы $\Delta s^{*(j)}$ из-за необратимости какого-либо отдельного j-го процесса, входящего в цикл. Тогда, полагая все остальные процессы цикла обратимыми, по начальной и конечной точкам рассматриваемого процесса легко с помощью указанного построения найти $\Delta s^{*(j)}$.

Общее приращение энтропии системы Δs^* за весь цикл будет равняться сумме приращений энтропии от каждого из составляющих процессов, т. е.

$$\Delta s^* = \Sigma \Delta s^{*(j)}. \qquad (9\text{-}9)$$

Полезная работа $l'=q_1-q_2$ необратимого цикла $abcd$ равняется:

$$l' = (q_1 - q_2)_{\text{обр}} - T_2(s_E - s_C), \qquad (9\text{-}10)$$

т. е.

$$l' = l'_{\text{макс}} - T_2 \Delta s^*.$$

Таким образом, в полном согласии с общей формулой (3-44) полезная работа необратимого цикла меньше работы обратимого цикла на величину произведения абсолютной температуры теплоприемника (т. е. окружающей среды) на приращение энтропии всей системы.

Потеря полезной работы $l'=T_2\Delta s^*$ при $T_2=T'$ графически изображается на рис. 9-10 площадью $CEE'C'$. Так как $l'_{\text{макс}}$ в рассматривае-

мом случае есть полезная работа обратимого цикла Карно $ABCD$, равная $q_1(1-T_2/T_1)$, то l' равняется также

$$l' = q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - T_2\Delta s^*. \qquad (9\text{-}11)$$

На рис. 9-11 изображены простейшие необратимые циклы с двумя источниками тепла: *а*, *б* — с необратимым подводом и отводом тепла и *в*, *г* — с необратимым адиабатическим расширением и сжатием. Прирост энтропии системы Δs^* в каждом из этих необратимых циклов выражается суммой изменений энтропии обоих источников тепла и равняется разности $s_E - s_C$ энтропий в точках E и C; прирост энтропии системы Δs^* измеряется согласно сказанному выше длиной отрезка $C'E'$. Потеря полезной работы при $T' = T_2$ совпадает с потерей работоспособности и равняется заштрихованной площади $CEE'C'$, а полезная работа цикла разности площадей $ABCD$ и $CEE'C'$. Положение точки E в циклах *а* и *б* определяется из условия равенства площадей соответственно $ABC'D'$ и $A'B'E'D'$, $D''C''C'D'$ и $DEE'D'$, графически изображающих количества подведенного и отведенного в цикле тепла q_1 и q_2. В циклах *в* и *г* точки E и A'' представляют собой конечное состояние, достигаемое рабочим телом в результате необратимого адиабатического процесса.

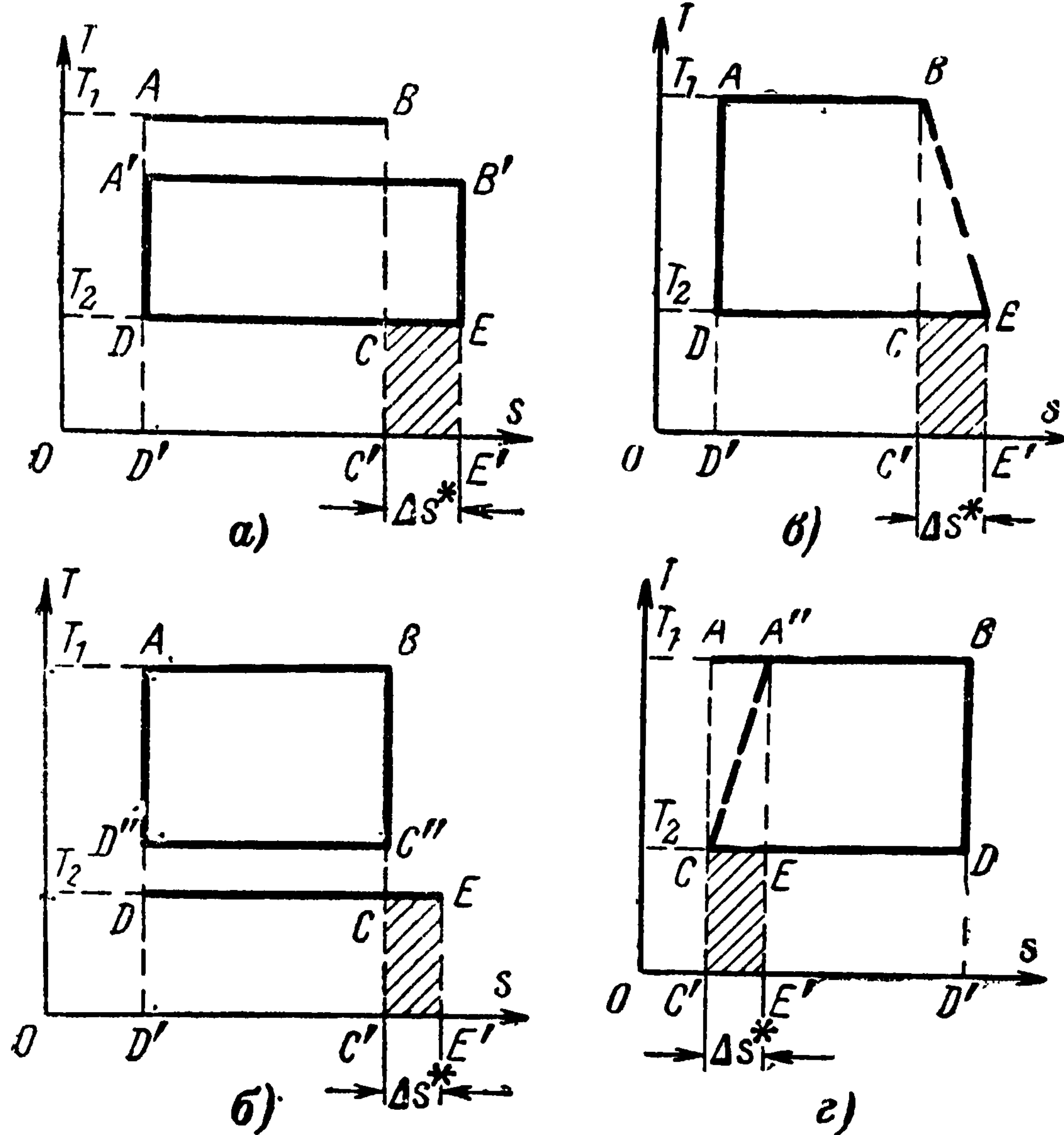


Рис. 9-11.

Эффективный к. п. д. $\eta_e = l'/q_1$ необратимого цикла с помощью уравнения (9-11) может быть представлен в виде

$$\eta_e = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2\Delta s^*}{q_1}. \qquad (9\text{-}12)$$

Из этого уравнения видно, что эффективный к. п. д. меньше термического к. п. д. цикла Карно на величину

$$\Delta\eta = \frac{T_2\Delta s^*}{q_1},$$

т. е. уменьшение к. п. д. цикла из-за необратимости численно равно произведению абсолютной температуры теплоприемника (окружающей среды) на отношение приращения энтропии системы к количеству тепла, полученного рабочим телом от теплоотдатчика.

9-3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИКЛОВ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Анализ рабочих циклов тепловых двигателей и теплосиловых установок, т. е. вычисление производимой полезной внешней работы и определение эффективности превращения тепла в работу в установке, составляет главную задачу технической термодинамики.

Всякий тепловой двигатель есть совокупность взаимодействующих друг с другом рабочего тела и источников тепла. В результате этого взаимодействия 1 *кг* рабочего тела в течение цикла получает от теплоотдатчиков определенное количество тепла q_1 и отдает теплоприемникам также определенное, но меньшее количество тепла q_2; абсолютные величины q_1 и q_2 характеризуют изменение в состоянии теплоотдатчиков по истечении цикла, а их разность составляет удельную полезную внешнюю работу l' двигателя за цикл.

Условия, в которых происходит взаимодействие между рабочим телом и источниками тепла, определяют особенности данного двигателя.

В реальных тепловых двигателях теплоприемником является окружающая среда, т. е. атмосфера, а теплоотдатчиком — продукты сгорания топлива, имеющие температуру, большую температуры T' окружающей среды. Исключение составляют ядерные энергетические установки, в которых тепло выделяется в результате расщепления ядер атомов.

В некоторых тепловых двигателях газообразные продукты сгорания служат одновременно рабочим телом; такие двигатели называются **двигателями внутреннего сгорания**. В других тепловых двигателях, например в паросиловых установках, продукты сгорания являются только теплоотдатчиком, а функции рабочего тела выполняют жидкая и паровая фазы какого-либо вещества.

Процессы подвода (отвода) тепла и совершения полезной внешней работы могут осуществляться в двигателе как одновременно, так и раздельно. В цикле Карно, например, оба эти процесса протекают совместно, а в циклах, где подвод и отвод тепла происходит при $p=\text{const}$,— раздельно. Действительно, так как полезная внешняя работа $-\int_{p_1}^{p_2} vdp$ в изобарическом процессе равна нулю, то вся полезная внешняя работа в цикле с изобарическими подводом и отводом тепла производится при адиабатическом расширении рабочего тела и равняется разности работ адиабатического расширения и адиабатического сжатия.

Циклы, в которых подвод и отвод тепла происходят раздельно от совершения полезной внешней работы, используются в паросиловых установках и газовых турбинах со сгоранием топлива при $p=\text{const}$. С практической точки зрения такие циклы представляют известные преимущества, поскольку позволяют осуществлять нагревание и охлаждение рабочего тела в одних узлах установки, например в паровом котле и конденсаторе, а производить полезную работу — в других узлах, например в паровой турбине.

Так как исходным состоянием рабочего тела в циклах тепловых двигателей является состояние равновесия с окружающей средой, то рабочий цикл в ряде случаев удобно рассматривать состоящим из двух этапов, а именно: перевода рабочего тела за счет теплоты теплоотдатчика в состояние с наивысшей в данном цикле работоспособностью и последующего перехода рабочего тела в состояние равновесия с окружающей средой с передачей при этом своей работоспособности внешнему объекту работы.

РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ТЕПЛА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ПРИ СГОРАНИИ ТОПЛИВА

Рассмотрим какой-либо из двигателей внутреннего сгорания. Если топливо сгорает полностью и утечек тепла нет, то количество выделившегося тепла и температура горения будут иметь наибольшие из возможных в данных условиях значения q и $T_{\text{п.с}}$.

На бесконечно малом участке процесса сгорания, который (поскольку продукты сгорания служат рабочим телом) является вместе с тем процессом подвода тепла, выделяется количество тепла dq, а температура газообразных продуктов сгорания повышается на $dT_{п.с}$. Между dq и $dT_{п.с}$ имеется следующее очевидное соотношение:

$$dq = c dT_{п.с},$$

где c — удельная теплоемкость газообразных продуктов сгорания в заданных условиях горения топлива.

При обратимом превращении количества тепла dq в работу может быть произведена полезная внешняя работа, равная работоспособности количества тепла:

$$dl'_0 = c \frac{T - T'}{T} dT.$$

При полном сгорании топлива выделяется количество тепла

$$q = \int_{T_{п.с}^{нач}}^{T_{п.с}^{кон}} c\,dT,$$

равное произведению теплоты сгорания 1 *кг* топлива $Q_н^р$ в данных условиях на массу сгоревшего топлива g (где g отнесено к 1 *кг* рабочего тела, т. е. представляет собой удельный расход топлива).

Работоспособность l'_{0q} всего количества тепла q, выделившегося в результате сгорания топлива, составляет:

$$l'_{0q} = \int_{T_{п.с}^{нач}}^{T_{п.с}^{кон}} c \frac{T_{г.с} - T'}{T_{г.с}} dT_{п.с}$$

или после интегрирования

$$l'_{0q} = q - T' (s_{п.с}^{кон} - s_{п.с}^{нач}), \qquad (9\text{-}13)$$

где $T_{п.с}^{нач}$ и $T_{п.с}^{кон}$ — начальная и конечная температуры продуктов сгорания, а интеграл берется по всем состояниям продуктов сгорания в процессе подвода тепла.

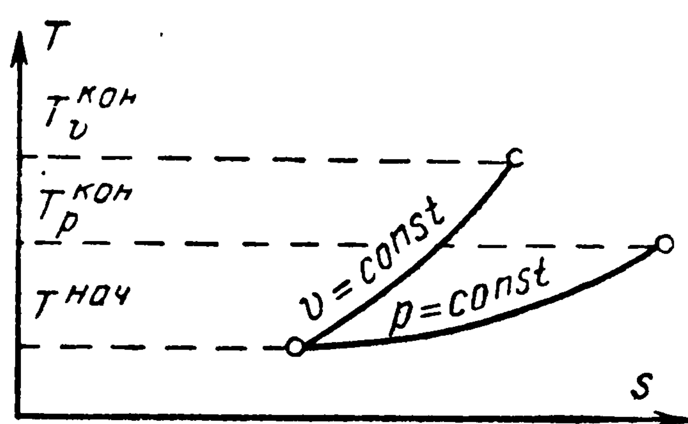


Рис. 9-12.

Эта формула справедлива и для паросиловых установок, причем, так как горение топлива и передача тепла от продуктов сгорания к рабочему телу происходят в этих установках при постоянном давлении, теплоемкость равна теплоемкости c_p газообразных продуктов сгорания, а $T_{п.с}^{нач} = T'$.

Работоспособность тепла зависит от характера процесса горения. Пусть, например, процесс горения топлива происходит из одного и то-

го же состояния $p^{нач}$, $T^{нач}$ один раз изохорически, а другой раз изобарически, причем количество тепла одинаково, т. е.

$$c_v\,(T_v^{кон} - T^{нач}) = c_p\,(T_p^{кон} - T^{нач}).$$

Так как $c_p > c_v$, то $T_v^{кон} > T_p^{кон}$; $s_v^{кон} < s_p^{кон}$ (рис. 9-12) и согласно (9-13) $l'_{0q,v} > l'_{0q,p}$. Следовательно, двигатель с изохорическим сжиганием топлива при одинаковом расходе топлива и прочих равных условиях будет производить бóльшую полезную работу, чем двигатель с изобарическим сжиганием топлива, т. е. является более эффективным.

ЭФФЕКТИВНЫЙ К. П. Д.

Отношение действительной полезной работы, производимой тепловым двигателем, к количеству тепла q, выделяющегося при полном сгорании затраченного топлива, называется эффективным к. п. д. двигателя в целом η_e:

$$\eta_e = \frac{l'}{q}.$$

Так как

$$q = Q_н^р g,$$

то

$$\eta_e = \frac{l'}{Q_н^р g}.$$

Полезная работа теплового двигателя равняется (без учета механических потерь на валу двигателя и в передающем механизме) разности подведенного к рабочему телу и отданного им теплоприемнику (т. е. окружающей среде) количеств тепла q_1 и q_2, где q_1 меньше q на величину потерь вследствие несовершенства процесса горения и утечек тепла в окружающую среду.

Совершенство процесса сжигания топлива оценивается обычно отношением действительно переданного рабочему телу тепла q_1 к q; это отношение в паросиловых установках называется к. п. д. котельной (а в газовых двигателях — к. п. д. камеры сгорания) и обозначается через $\eta_{кот}$.

Соответственно этому выражение для η_e может быть представлено в следующей форме:

$$\eta_e = \frac{q\eta_{кот} - q_2}{q}. \qquad (9\text{-}14)$$

Это выражение можно преобразовать, если принять во внимание следующие соображения.

Приращение энтропии всей системы за один цикл равно сумме приращений энтропий теплоотдатчика и окружающей среды, взятых по их абсолютному значению, т. е. $\Delta s^* = |\Delta s_{то}| + |\Delta s'|$. При этом $|\Delta s_{то}| = -\int ds_{то}$ (знак минус перед интегралом возникает потому, что тепло от теплоотдатчика отводится; интеграл берется по всем состояниям теплоотдатчика, которым являются продукты сгорания топлива), а увеличение энтропии среды

$$|\Delta s'| = \frac{q\,(1 - \eta_{кот})}{T'} + \frac{q_2}{T'}.$$

Таким образом

$$\Delta s^* = -\int ds_{\text{то}} + \frac{q(1-\eta_{\text{кот}})}{T'} + \frac{q_2}{T'}.$$

Если в числителе формулы (9-14) прибавить и вычесть величины q и $T'\int ds_{\text{то}}$, а также учесть, что $q - T'\int ds_{\text{то}} = q - T'\int dq/T = l'_{0q}$, то выражение для η_e приобретет вид:

$$\eta_e = \frac{l'_{0q} - T'\Delta s^*}{q},$$

где l'_{0q} — работоспособность тепла q, отдаваемого теплоотдатчиком, равная интегралу $\int \frac{T-T'}{T}dq$, взятому по всем состояниям теплоотдатчика.

Заменив q через $q_1/\eta_{\text{кот}}$, получим окончательно:

$$\eta_e = \eta_{\text{кот}}\left(\frac{l'_{0q}}{q_1} - \frac{T'\Delta s^*}{q_1}\right). \qquad (9\text{-}15)$$

Эффективный к. п. д. характеризует долю полезно используемого в установке тепла с учетом всех потерь, а следовательно, и экономичность теплового двигателя или теплосиловой установки в целом. Из двух теплосиловых установок наиболее экономична та, у которой эффективный к. п. д. больше. Максимум эффективного к. п. д. всей установки в целом определяет оптимальные условия работы теплосиловой установки.

Формула (9-15) относится и к тем случаям, когда часть тепла или работоспособного рабочего тела отбирается из установки для собственных нужд (например, на привод питательных насосов, паровое дутье и т. п.).

ПОТЕРЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ В ТЕПЛОСИЛОВОЙ УСТАНОВКЕ

Любая теплосиловая установка состоит из ряда элементов или узлов, в которых последовательно осуществляется изменение состояния рабочего тела.

Необратимость процессов в каждом из элементов установки приводит к уменьшению или потере производимой установкой полезной работы.

Пусть, например, в j-м элементе теплосиловой установки произошла потеря работы, равная $\Delta l'^{(j)}$. Это значит, что действительно произведенная в этом элементе работа будет на $\Delta l'^{(j)}$ меньше той, которая была бы произведена здесь при вполне обратимом процессе. Потерянная работа либо переходит в тепло, которое поглощается рабочим телом (если потеря работы сопряжена, например, с действием сил трения), либо, как было показано в предыдущем параграфе, остается в виде неиспользованного в данном элементе установки тепла и внешних источников тепла и затем передается рабочему телу в последующих элементах установки. Так как температура $T^{(j)}$ внутри данного элемента установки вообще больше T', то тепло $\Delta l'^{(j)}$ будет иметь положительную работоспособность, равную

$$\Delta l_0'^{(j)} \frac{T-T'}{T}.$$

Рабочее тело из j-го элемента поступает в следующие элементы установки, имеющие более низкую температуру. Здесь за счет поглощенного в j-м элементе тепла рабочее тело производит дополнительную полезную работу, т. е. потерянная в j-м элементе работа в последующих элементах частично преобразуется снова в полезную работу.

Благодаря этому действительное уменьшение полезной работы всей установки из-за необратимости процесса в j-м элементе меньше потери работы в этом элементе на величину работоспособности тепла $\Delta l'_0{}^{(j)}$ и равняется:

$$\Delta l'^{(j)} - \Delta l'^{(j)} \frac{T^{(j)} - T'}{T^{(j)}} = \Delta l'^{(j)} \frac{T'}{T^{(j)}},$$

или, так как $\Delta l'^{(j)}/T^{(j)}$ есть приращение энтропии всей системы из-за необратимости процесса в j-м элементе,

$$\Delta l'^{(j)} - \Delta l'^{(j)} \frac{T^{(j)} - T'}{T^{(j)}} = T' \Delta s^{*(j)},$$

что и следовало ожидать на основании общего уравнения (3-44).

Величина $T'\Delta s^{*(j)}$ характеризует уменьшение работоспособности вследствие необратимости в j-м элементе, т. е. представляет собой потерю работоспособности в этом элементе.

По свойству аддитивности энтропии общее приращение энтропии системы Δs^* из-за необратимости процессов в элементах теплосиловой установки равняется сумме приращений энтропии системы в каждом из ее элементов, так что уменьшение или потеря полезной работы во всей установке в целом будет равна:

$$\Delta l'_0 = T' \sum_j \Delta s^{*(j)}, \tag{9-16}$$

причем $\Delta s^{*(j)}$ складывается из приращений энтропии теплоотдатчика, окружающей среды и рабочего тела в результате процесса в j-м элементе; при суммировании $\Delta s^{*(j)}$ по всем элементам установки сумма приращений энтропии рабочего тела во всех элементах установки обратится в нуль. Выражение (9-16) для $\Delta l'_0$ непосредственно следует из общего уравнения (3-44), согласно которому потеря полезной работы из-за необратимости процесса равняется $T'\Delta s^*$ и складывается из всех $\Delta s^{*(j)}$.

Следовательно, общая потеря полезной работы в установке равна сумме потерь работоспособности (а не работы!) во всех элементах установки.

Сумма потерь работы в отдельных элементах установки не равняется действительной потере работы во всей установке (численно равной общей потере работоспособности), но всегда больше ее, причем потеря работы в каком-либо элементе влияет вследствие изменения параметров рабочего тела, а следовательно, и условий протекания процесса на потери работы в других элементах. Этот результат имеет существенное значение для установления рациональной характеристики термодинамического совершенства действительных процессов, протекающих в теплосиловых установках, и самих установок.

Отношение разности начальной работоспособности l'_{0q} тепла q, выделяющегося в теплосиловой установке при полном сжигании 1 *кг* топлива, и потери работоспособности $T\Delta s^{*(j)}$ в каком-либо процессе, к начальной работоспособности называется **коэффициентом использования энергии** в данном процессе (или элементе установки):

$$\eta_э = 1 - \frac{T'\Delta s^{*(j)}}{l'_{0q}}. \tag{9-17}$$

Коэффициент использования энергии является наиболее общей характеристикой термодинамического совершенства действительных процессов взаимного превращения тепла и работы. Чем ближе $\eta_э$ к единице, тем совершеннее процесс.

Коэффициент использования энергии может применяться для характеристики как отдельных, притом самых разнообразных элементов теплосиловой установки, так и всей установки в целом; при этом легко видеть, сумма значений $(1-\eta_э^{(j)})$ по всем элементам установки будет равна $(1-\eta_э)$ для всей установки в целом:

$$1-\eta_э=\Sigma(1-\eta_э^{(j)}).$$

Зная $\eta_э$ установки в целом, легко вычислить действительную полезную работу, производимую этой установкой, поскольку по определению $\eta_э$

$$l'=\eta_э l'_{0q}.$$

Подставив в выражение для η_e вместо l' значение $\eta_э l'_0$, получим:

$$\eta_e=\eta_э\frac{l'_{0q}}{q}. \tag{9-18}$$

Если в теплосиловой установке наряду с получением полезной работы часть тепла затрачивается на технологические нужды (например, отдается другим потребителям), то эффективность полезного действия такой комбинированной установки будет определяться двумя величинами: 1) коэффициентом использования энергии, характеризующим степень совершенства процессов передачи тепла и процессов производства работы в установке, и 2) эффективным (либо термическим) коэффициентом полезного действия силовой установки, показывающим, какая часть работоспособности располагаемого количества тепла превращается в установке в полезную внешнюю работу.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

Процесс подвода тепла к рабочему телу в реальных теплосиловых установках происходит при конечной разности температур теплоотдатчика и рабочего тела и поэтому является необратимым.

Однако внутреннее равновесие рабочего тела нарушается при этом обычно настолько незначительно, что рабочее тело в каждой точке процесса можно считать находящимся в равновесии. Поэтому количество подведенного к рабочему телу тепла q_1, а следовательно, и количество действительно выделившегося при сгорании топлива тепла за вычетом тепловых потерь может быть определено по изменению состояния рабочего тела из интеграла $\int T\,ds$, который берется по всем состояниям рабочего тела в процессе подвода тепла от начального до конечного состояния его.

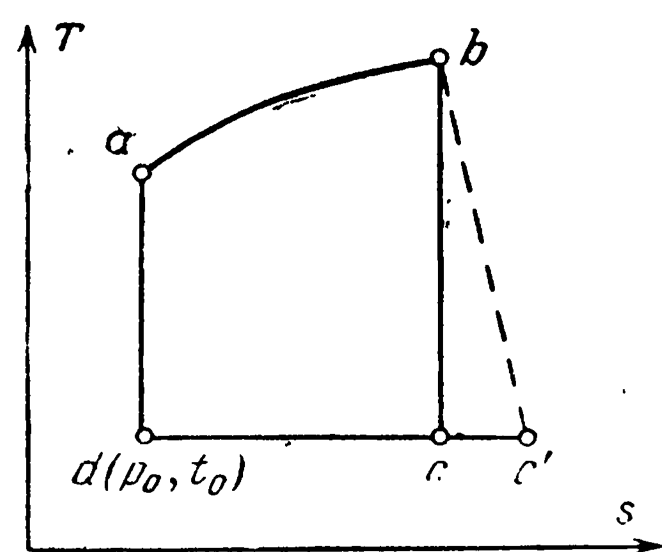


Рис. 9-13.

Все сказанное может быть отнесено также и к процессу отвода тепла от рабочего тела к окружающей среде.

Внешне необратимый цикл реального теплового двигателя, т. е. такой цикл, в котором только процессы подвода тепла к рабочему телу и отвода тепла от него рассматриваются как необратимые (но внутренне-равновесные), а все остальные процессы считаются обратимыми, называются т е о р е т и ч е с к и м   ц и к л о м.

Количество тепла, отводимого от рабочего тела, в теоретическом цикле будет всегда меньше, чем в действительном цикле. Это ясно видно из рис. 9-13 и обусловлено тем, что увеличение энтропии при действительном адиабатическом процессе приводит при прочих равных условиях

к удлинению линии отвода тепла по сравнению с теоретическим циклом.

Полезная работа теоретического цикла, равная $l'_{теор}=q_{1,теор}-q_{2,теор}$, будет всегда больше действительной полезной работы установки; $q_{1,теор}$ и $q_{2,теор}$ соответственно равняются интегралам $\int\limits_{ab} T\,ds$ и $\int\limits_{cd} T\,ds$.

Термический к. п. д. теоретического цикла, т. е. отношение $l'_{теор}/q_{1,теор}$, равняется:

$$\eta_t = \frac{\int\limits_{ab} T\,ds - \int\limits_{cd} T\,ds}{\int\limits_{ab} T\,ds}. \tag{9-19}$$

Из этой формулы видно, что η_t выражается не через температуры источников тепла (теплоотдатчика и теплоприемника), а через температуры рабочего тела в процессе подвода и отвода тепла.

Так как полезная работа теоретического цикла меньше работоспособности отдаваемого теплоотдачиком тепла l'_{0q} на величину потери работоспособности $T'(\Delta s^*_{то}+\Delta s^*_{тп})$ при необратимом теплообмене между рабочим телом и теплоотдатчиком и теплоприемником (которым является окружающая среда), то выражение для η_t можно представить в следующем виде:

$$\eta_t = \eta_{t,обр} - \frac{T'(\Delta s^*_{то}+\Delta s^*_{тп})}{q_{1,теор}}, \tag{9-20}$$

где $\eta_{t,обр}$ — термический к. п. д. обратимого цикла, осуществленного с тем же самым количеством подведенного тепла $q_{1,теор}$ между температурами теплоотдатчика и теплоприемника, а $(\Delta s^*_{то}+\Delta s^*_{тп})$ — прирост энтропии системы вследствие необратимости процессов теплообмена между теплоотдатчиком и рабочим телом и теплоприемником.

Термический к. п. д. теоретического цикла зависит, как это видно из уравнения (9-20), от степени необратимости процессов подвода и отвода тепла, приводящих к наиболее значительным потерям работоспособности в реальных тепловых двигателях. Благодаря этому термический к. п. д. позволяет судить, хотя и не в полной мере, о сравнительной эффективности различных тепловых двигателей или теплосиловых установок.

9-4. ОПТИМИЗАЦИЯ ЦИКЛА ПУТЕМ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛА

В реальных тепловых двигателях наиболее значительное отклонение от обратимости имеет место при передаче тепла от теплоотдатчика к рабочему телу, температура которого, как правило, значительно меньше температуры теплоотдатчика.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛА

Вредное влияние необратимости процесса подвода тепла в цикле может быть уменьшено путем регенеративного подогрева рабочего тела. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим тепловой двигатель, в котором температура теплоотдатчика меняется в процессе подвода тепла. Пусть внешне необратимый цикл этого двигателя есть *abcd* (рис. 9-14). Отвод тепла от теплоотдатчика происходит по линии *AB* (от точки *A* до точки *B*), которая располагается тем положе, чем больше теплоемкость теплоотдатчика; подвод тепла к рабочему телу осуществляется по линии *dab*.

Рис. 9-14.

В этом цикле

$$q_1 = \int\limits_{AB} T\,ds = \int\limits_{dab} T\,ds;\ q_2 = \int\limits_{cd} T\,ds.$$

Осуществим теперь в цикле $abcd$ регенерацию тепла, для чего заменим участок $f'ce$ эквидистантным линии df участком $f'e$, т. е. вместо процесса $f'ce$ осуществим процесс $f'e$. Тогда за счет тепла, отбираемого на участке $f'e$, можно произвести полный подогрев рабочего тела от точки d до точки f.

В результате регенерации тепла участок df необратимого теплообмена между теплоотдатчиком и рабочим телом будет полностью исключен: соответственно этому количество тепла, которое должно быть подведено к рабочему телу от теплоотдатчика, уменьшится на величину $\int\limits_{df} T\,ds$, измеряемую площадью $dfD'Dd = A''A'D'D''$.

Из сказанного становится ясным практическое значение регенерации тепла.

Применение регенерации тепла в реальных тепловых двигателях позволяет уменьшить необратимость цикла, связанную с конечной разностью температур теплоотдатчика и рабочего тела при передаче тепла от первого к последнему. Регенеративный подогрев рабочего тела устраняет (на одних участках цикла полностью, на других частично) необратимый теплообмен и снижает разность температур между теплоотдатчиком и рабочим телом.

В регенеративном цикле количество отводимого от рабочего тела тепла q_2 уменьшается на величину $T_2(s_c - s_e)$, но $s_c - s_e$ вследствие эквидистантности линий ef' и df равняется разности $s_f - s_d$, т. е. интегралу $\int\limits_{df} \frac{c_{df}dT}{T}$; если теплоемкость вещества на линии df постоянна, то $s_f - s_d = c_{df} \ln (T_f/T_d)$.

Таким образом,

$$q_{2,\text{рег}}^{\text{теор}} = q_2 - T_2 c_{df} \ln \frac{T_f}{T_d}.$$

С другой стороны, количество подводимого тепла в регенеративном цикле меньше, чем в исходном цикле без регенерации тепла, на величину $\int\limits_{df} c\,dT$, т. е. при тех же предположениях и с учетом того, что $T_d = T_2$,

$$q_{1,\text{рег}}^{\text{теор}} = q_1 - c_{df}(T_f - T_2).$$

Термический к. п. д. цикла с регенерацией тепла, следовательно, равняется:

$$\eta_{t,\text{рег}}^{\text{теор}} = 1 - \frac{q_2 - c_{df} T_2 \ln (T_f/T_2)}{q_1 - c_{df}(T_f - T_2)}. \qquad (9\text{-}21)$$

Отношение $\frac{q_2 - c_{df} T_2 \ln (T_f/T_2)}{q_1 - c_{df}(T_f - T_2)}$ с возрастанием T_f от значения $T_f = T_2$ уменьшается, а $\eta_{t,\text{рег}}$ увеличивается по сравнению с η_t исходного цикла. Наибольшее значение $\eta_{t,\text{рег}}^{\text{теор}}$ отвечает условию максимума $\eta_{t\,\text{рег}}$, рассматриваемого как функция T_f.

Приравняв производную $\partial \eta_{t\,\text{рег}}/\partial T_f$ при данных q_1 и q_2 нулю, получим:

$$\frac{T_2}{T_f}-\frac{q_2-c_{df}T_2\ln(T_f/T_2)}{q_1-c_{df}(T_f-T_2)}=0$$

или

$$\frac{T_2}{T_f}-1+\eta_{t,\text{рег}}^{\text{макс}}=0.$$

Из этого следует, что максимальное значение термического к. п. д. регенеративного цикла равняется:

$$\eta_{t,\text{рег}}^{\text{макс}}=1-\frac{T_2}{T_f}, \tag{9-22}$$

т. е. регенеративный цикл с максимальным термическим к. п. д. не отличается от обобщенного цикла Карно (в котором точка f совпадает с точкой a). Следовательно, путем регенерации тепла термический к. п. д. цикла теоретически можно поднять до значения, равного термическому к. п. д. цикла Карно в данных условиях.

РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ЦИКЛ С КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ

При анализе регенеративных циклов неявно принималось, что число регенеративных подогревателей бесконечно велико, вследствие чего регенеративный подогрев рабочего тела мог считаться вполне обратимым процессом (в дальнейшем цикл с обратимым регенеративным подогревом рабочего тела называется **теоретическим регенеративным циклом**). В действительных циклах подвод тепла от теплоотдатчика к рабочему телу и регенеративный подогрев рабочего тела осуществляются при конечной разности температур, т. е. необратимо. Примером подобного цикла является, например, регенеративный цикл паросиловой установки с конечным числом регенеративных подогревателей питательной воды.

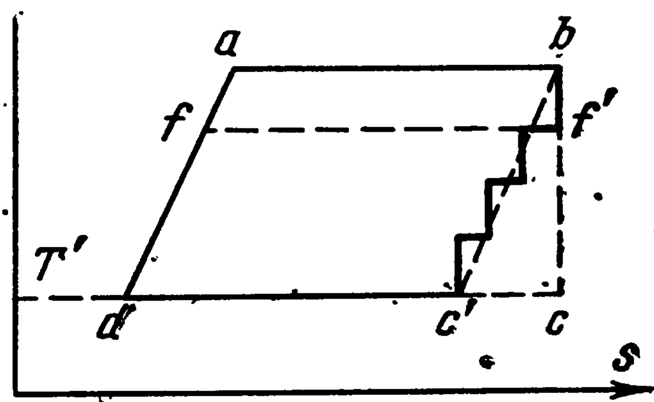


Рис. 9-15.

Теоретический регенеративный цикл $abf'ed$ изображен на рис. 9-14; цикл $abcd$ является исходным нерегенеративным теоретическим циклом.

В теоретическом регенеративном цикле количество тепла, подводимого к рабочему телу, в результате регенерации тепла уменьшается по сравнению с теоретическим нерегенеративным циклом на $c_{df}(T_f—T_2)$, а количество отводимого от рабочего тела тепла — на $T_2(s_f—s_d)$.

Полезная внешняя работа регенеративного цикла (рис. 9-15) с конечным числом регенераторов будет меньше работы теоретического регенеративного цикла на величину потери работоспособности из-за необратимости теплообмена в регенеративных подогревателях $T_2\Delta s^*_{\text{р.п}}$ (при $T_2=T'$). Если, кроме того, учесть необратимость процесса расширения рабочего тела bc', то действительная полезная работа, производимая в цикле, будет равна:

$$l'_{\text{рег}}=q_{1\text{рег}}^{\text{теор}}-q_{2\text{рег}}^{\text{теор}}-T_2(\Delta s^*_{\text{р.п}}+\Delta s^*_{bc'}).$$

Пусть число регенеративных подогревателей равно n. Оптимальные температуры их, как было показано в § 8-2 при рассмотрении ступенчатого подогрева, должны составлять геометрическую прогрессию со знаменателем $\sqrt[n]{T_f/T_2}$.

Там же было показано, что прирост энтропии системы из-за необратимости теплообмена в регенеративных подогревателях равняется:

$$\Delta s^*_{\text{р.п}} = s_f - s_d - c_{df} \sum_{j=1}^{n} \left(1 - \frac{T(j+1)}{T(j)}\right) = s_f - s_d - c_{df} n \left(1 - \sqrt[n]{T_2/T_f}\right).$$

Прирост энтропии системы вследствие необратимости процесса адиабатического расширения рабочего тела в ступенях турбины равняется разности энтропии рабочего тела в конечной и начальной точках процесса и легко может быть определен по величине внутреннего относительного к. п. д. элемента установки (например, турбины), в которой осуществляется этот процесс.

Эффективный к. п. д. действительного регенеративного цикла по аналогии с (9-21) составит:

$$\eta_{e,\text{рег}} = 1 - \frac{q_2 - c_{df} T_2 n \left(1 - \sqrt{T_2/T_f}\right) + T_2 \Delta s^*_{bc'}}{q_1 - c_{df} (T_f - T_2)}. \tag{9-23}$$

Эффективный к. п. д. регенеративного цикла $\eta_{e,\text{рег}}$ является функцией температуры регенеративного подогрева рабочего вещества T_f. При конечном n термический к. п. д. $\eta_{e,\text{рег}}$ сначала возрастает с увеличением T_f, а затем убывает (рис. 9-16).

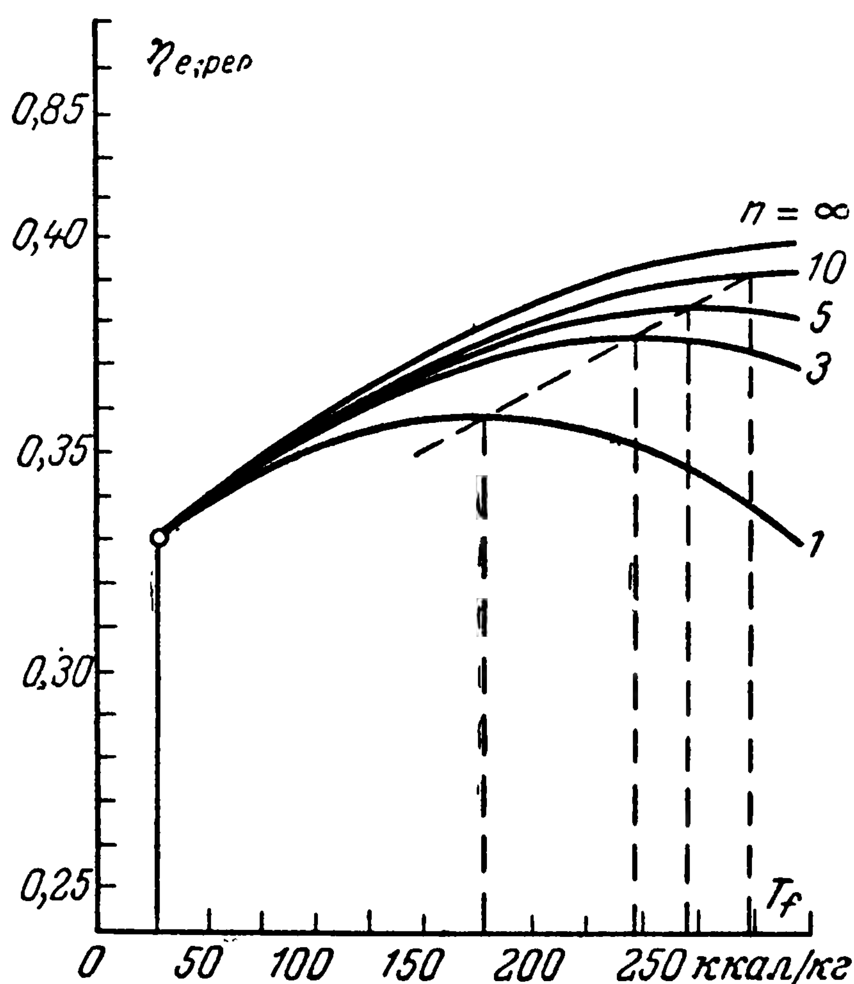


Рис. 9-16.

Максимальное значение $\eta^{\text{макс}}_{e,\text{рег}}$ соответствует некоторому оптимальному значению температуры $T_f^{\text{опт}}$, которая может быть найдена из условия $d\eta_{e,\text{рег}}/dT_f = 0$. Продифференцировав (9-23) по T_f, получим следующие уравнения[1]:

а) для оптимальной температуры $T_f^{\text{опт}}$ регенеративного подогрева рабочего тела

$$\left(\frac{q_1}{c_{df} T_2} + 1\right) \left(\frac{T_2}{T_f^{\text{опт}}}\right)^{\frac{n+1}{n}} - (n+1) \left(\frac{T_2}{T_f^{\text{опт}}}\right) + $$
$$+ \quad - \frac{q_2 + T_2 \Delta s^*_{bc'}}{c_{df} T_2} = 0; \tag{9-24}$$

[1] При этом предполагается, что величина $\Delta s^*_{bc'}$ не меняется с изменением T_f.

б) для максимального эффективного к. п. д.

$$\eta_{e,\text{рег}}^{\text{макс}} = 1 - \left(\frac{T_2}{T_f^{\text{опт}}}\right)^{\frac{n+1}{n}}. \quad (9\text{-}25)$$

Из уравнений (9-24) и (9-25) следует, что с увеличением n, $T_f^{\text{отп}}$ и $\eta_{e,\text{рег}}^{\text{макс}}$ возрастают, достигая наибольшего значения при $n = \infty$.

9-5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЦИКЛОВ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И ТЕПЛОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

Термодинамический анализ действительных циклов теплосиловых установок имеет своей целью определить эффективность данной установки и сравнить ее с установками других типов.

В любой теплосиловой установке источники тепла, т. е. теплоотдатчик и теплоприемник (окружающая среда), претерпевают в течение цикла конечное изменение состояния, величина которого определяется количеством отданного и полученного тепла.

Но изменение состояния источников тепла связано с характером процесса изменения состояния рабочего тела, который в условиях данной теплосиловой установки является однозначной функцией сообщенного рабочему телу тепла. Поэтому для определения количества подведенного к рабочему телу или отведенного от него тепла q_1 или q_2, а следовательно, и разности $q_1 - q_2$, равной работе цикла l', в общем случае достаточно знать те процессы, которые происходят с рабочим телом в установке на каждом из участков цикла.

ПРИМЕНЕНИЕ T—s ДУАГРАММЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЦИКЛОВ

Формула (9-15) для эффективного к. п. д. теплосиловой установки содержит величины l'_{0q} и Δs^*, которые не являются для каждого из циклов с самого начала известными, но должны быть предварительно определены; Δs^* вычисляется по способу, указанному в § 9-2, а l'_{0q} — по формуле (9-13). В формулу (9-19) для термического к. п. д. цикла входит интеграл $\int\limits_{ab} T\,ds$, верхний предел которого (т. е. положение точки b) зависит от характера теплообмена между рабочим телом и теплоотдатчиком. Поэтому непосредственное использование формул (9-15) и (9-19) для вычисления η_t и η_e затруднительно.

Значительно более удобным является графический метод, основанный на использовании T—s диаграммы.

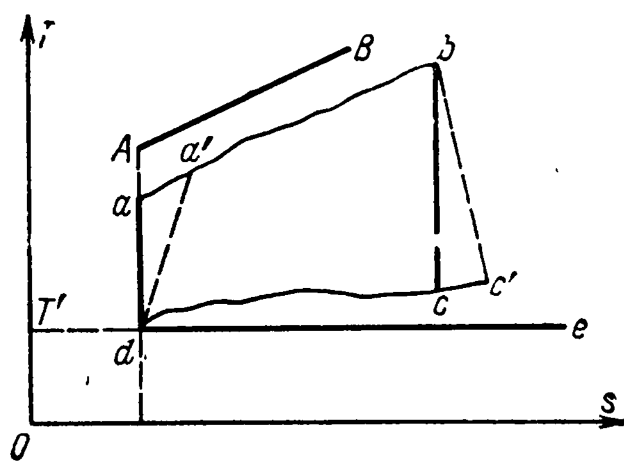


Рис. 9-17.

Вычисление η_t и η_e с помощью T—s диаграммы производится в такой последовательности (рис. 9-17):

1) На диаграмму наносится линия изменения состояния теплоотдатчика в процессе отвода тепла (линия охлаждения AB): вместо этой линии можно нанести также линию нагревания рабочего тела при обратимом теплообмене между ним и теплоотдатчиком.

2) Из начальной точки d (изображающей начальное состояние рабочего тела) проводится линия изменения состояния рабочего тела в процессе адиабатического сжатия и процесса подвода тепла.

Линия адиабатического сжатия проводится сообразно с конкретными условиями сжатия рабочего тела; при этом для вычисления η_t процесс сжатия принимается обратимым (линия сжатия будет представлять собой в этом случае изоэнтропу *da*), а для вычисления η_e — необратимым (линия сжатия в этом случае будет представлять собой необратимую адиабату *da'*, наклон вправо которой определяется по величине относительного внутреннего к. п. д. насоса или компрессора).

Линия подвода тепла *ab* (или соответственно *a'b*) проводится по заданным условиям нагревания рабочего тела в предположении, что этот процесс является внутренне равновесным.

Конечная точка *b* линии подвода тепла определяется из условия равенства отданного теплоотдатчиком и полученного рабочим телом тепла, т. е. из условия равенства площадей, заключенных под линией охлаждения теплоотдатчика и линией нагревания рабочего тела. Для удобства расчетов целесообразно располагать линии охлаждения теплоотдатчика и нагревания рабочего тела так, чтобы начальные точки их лежали на одной вертикали; тогда разность абсцисс конечных точек этих линий даст согласно § 9-3 прирост энтропии системы из-за необратимости процесса теплообмена.

3) Наносят линию *bc* или *bc'* адиабатического расширения рабочего тела (предполагая процесс расширения обратимым при вычислении η_t и необратимом при вычислении η_e).

4) Из конечной точки *c* или *c'* процесса расширения проводят линию *cd* или *c'd* охлаждения рабочего тела в результате передачи тепла окружающей среде и линию *de* подвода тепла в окружающей среде. Построение этих линий и линий нагревания ведется аналогично. Общей точкой этих линий должна служить точка *d* начального состояния рабочего тела; тогда разность абсцисс точек *e* и *c* (или *c'*) этих линий будет равна приросту энтропии системы в результате необратимого отвода тепла.

5) Измерив величину площадей под линией подвода тепла и линией отвода тепла, находят q_1 и q_2 и вычисляют отношение $\frac{q_1 - q}{q_1}$.

Величина этого отношения в случае теоретического цикла представляет собой термический к. п. д. цикла, а в случае цикла, построенного с учетом необратимости процессов сжатия и расширения, — эффективный к. п. д. собственно силовой части установки; умножив эту величину на $\eta_{кот}$, находят полный эффективный к. п. д. установки (без учета механических потерь на валу двигателя и в передающих механизмах).

УСЛОВИЯ СРАВНЕНИЯ ЦИКЛОВ

Состояние рабочего тела в начале или конце каждого из составляющих цикл процессов определяется значением двух параметров в характерных — «узловых» — точках цикла. Особенности и характер составляющих цикл процессов определяются соответствующим числом условий (равным числу узлов точек), накладываемых на параметры рабочего тела.

Так как любой из процессов характеризуется одним уравнением с двумя переменными, то каждая узловая точка определяется в конечном счете одним параметром, причем число узловых точек равно числу процессов. Поэтому для цикла, состоящего из *n* процессов, число определяющих независимых параметров будет равно $2n—n=n$. Кроме того, обычно задается состояние рабочего тела в конце цикла (в большинстве случаев рабочее тело в начальном состоянии имеет давление и температуру, равные соответственно давлению и температуре окружающей

среды). Таким образом, число независимых параметров, определяющих цикл, будет на 2 меньше и составит n—2.

При сравнении эффективности различных циклов на определяющие параметры могут налагаться дополнительные условия. Так, например, может быть задано количество затрачиваемого тепла или полезная работа того или иного процесса, соотношение между параметрами в характерных точках и т. п.

Эти дополнительные условия при сравнении циклов следует выбирать так, чтобы они максимально соответствовали действительным технико-экономическим требованиям, предъявляемым к реальным установкам, главными из которых помимо экономичности являются: прочность конструкции и надежность эксплуатации (определяемая в основном наивысшими температурой и давлением, достигаемыми в цикле), малые габариты установки (определяемые наибольшим значением мощности, приходящейся на единицу объема цилиндра двигателя) и т. д. Ясно, что число дополнительных условий не может быть больше n—2.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

СЖАТИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

10-1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Для сжатия газов и паров применяются различные нагнетатели или компрессоры. Компрессор представляет собой непрерывно действующую машину, при помощи которой осуществляется сжатие поступающего газа или пара низкого давления до высокого. Компрессор является машиной-орудием, приводимой в действие от внешнего источника работы.

Компрессоры в зависимости от принципа, по которому в них осуществляется сжатие газа, делятся на две группы.

К первой группе относятся поршневые компрессоры, в которых засасываемый газ сжимается в цилиндре поршнем и по достижении необходимого давления выталкивается в резервуар высокого давления или в сеть. Сюда же должны быть отнесены и ротационные компрессоры, в которых, так же как и в поршневых компрессорах, применяется объемное квазистатическое сжатие.

Вторую группу составляют различные центробежные турбокомпрессоры и осевые компрессоры, а также компрессоры инжекционного действия, в которых сжатие газа имеет динамический характер и осуществляется в два этапа. Первый этап состоит в сообщении всему газу как целому некоторой скорости; второй этап заключается в преобразовании кинетической энергии потока газа в энергию давления.

Компрессоры обеих групп могут значительно отличаться друг от друга конструктивными данными и технико-экономическими характеристиками, однако с термодинамической точки зрения процессы, происходящие в них, как это будет ясно из дальнейшего, вполне эквивалентны.

Задачей термодинамического анализа компрессора является определение работы, которую необходимо затратить для получения некоторого количества (например, 1 *кг*) сжатого газа при заданных начальных и конечных параметрах газа.

10-2. ОДНОСТУПЕНЧАТЫЙ КОМПРЕССОР

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОДНОСТУПЕНЧАТОМ КОМПРЕССОРЕ

Рабочий процесс одноступенчатого, т. е. одноцилиндрового, поршневого компрессора состоит из всасывания в рабочий цилиндр газа низкого давления, сжатия его до более высокого давления и выталкивания из цилиндра сжатого газа.

В каждом из этих процессов работа не равна нулю. Поэтому работа, затрачиваемая на привод компрессора, должна отличаться от работы, расходуемой на собственно сжатие газа.

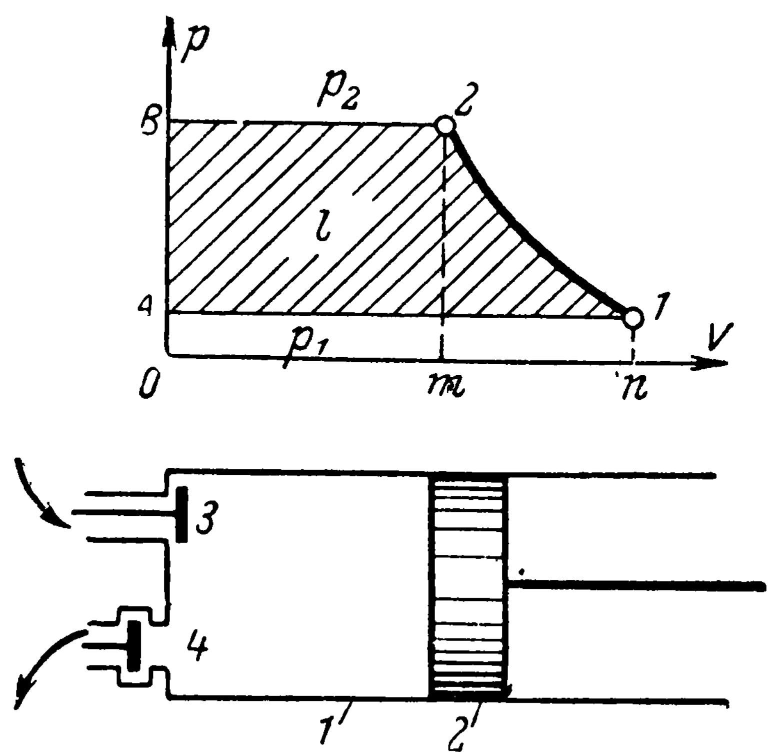


Рис. 10-1.

Рассмотрим процесс сжатия газа в поршневом одноступенчатом компрессоре, причем для упрощения примем вначале, что:

а) весь объем цилиндра компрессора является рабочим объемом;

б) трение отсутствует, так что затрата работы на трение равна нулю;

в) давление газа при выталкивании его из цилиндра компрессора постоянно за все время выталкивания и равно давлению в резервуаре или сети, куда поступает сжатый газ;

г) давление газа при всасывании также постоянно и равно давлению той среды, из которой газ поступает в цилиндр.

На рис. 10-1 приведены схема одноступенчатого поршневого компрессора и теоретическая индикаторная диаграмма[1] происходящих в нем процессов. Компрессор состоит из цилиндра *1* с поршнем *2*, движущимся в цилиндре возвратно-поступательно, и двух клапанов — всасывающего *3* и нагнетательного *4*. Открытие и закрытие этих клапанов происходит автоматически под действием разности давлений газа в цилиндре и всасывающем или нагнетательном патрубке. При движении поршня слева направо давление газа в цилиндре уменьшается, клапан *3* под давлением газа во всасывающем патрубке открывается и цилиндр наполняется газом при неизменном давлении p_1.

Линия всасывания изображается на индикаторной диаграмме горизонтальной прямой *A1*. Эту линию (так же как и линию выталкивания) называют индикаторной.

Вдоль индикаторной линии *A1* состояние газа остается неизменным, т. е. ни давление, ни температура, ни удельный объем газа не меняются; изменяется лишь количество находящегося в цилиндре газа. Поэтому линия *A1* не изображает термодинамического процесса изменения состояния рабочего тела.

После окончания наполнения цилиндра газом поршень движется в обратном направлении, т. е. справа налево, в результате чего давление газа в цилиндре повышается, клапан *3* закрывается и происходит сжатие газа. Характер сжатия определяется условиями теплообмена между сжимаемым газом и стенками цилиндра компрессора (т. е. окружающей средой), а в реальных компрессорах также величиной работы трения; на индикаторной диаграмме процесс сжатия газа изображен кри-

[1] Диаграмма называется индикаторной потому, что обычно процессы, протекающие в реальном компрессоре, изображаются с помощью специального прибора — индикатора. В диаграмме по оси ординат откладываются значения давлений в полости цилиндра компрессора, а по оси абсцисс — ход поршня или, что в масштабе то же самое, объем имеющегося в цилиндре газа при соответствующем положении поршня.

вой *12*. По достижении в цилиндре давления газа p_2, равного давлению в нагнетательном патрубке, открывается нагнетательный клапан *4*, и при дальнейшем движении поршня справа налево происходит выталкивание сжатого газа из цилиндра при постоянном давлении p_2. Выталкивание газа изображается на диаграмме индикаторной линией *2B*.

Количество газа, сжимаемого в компрессоре от низкого до высокого давления, или, что то же самое, всасываемого в единицу времени, называется производительностью компрессора. Производительность компрессора измеряют в единицах объема газа за час или минуту. Объем газа часто выражают в нормальных кубометрах, т. е. приводят к нормальным условиям (760 *мм рт. ст.* и 0° С).

Выражение для работы, которая должна быть затрачена источником работы для получения 1 *кг* сжатого газа при условии, что все процессы в компрессоре обратимы, а приращение кинетической энергии газа отсутствует, т. е. скорости движения газа на входе в цилиндр и на выходе из него примерно одинаковы, аналогично общему выражению (1-16) для полезной внешней работы и равняется:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \tag{10-1}$$

Затраченная работа за один рабочий процесс компрессора при условии, что в результате был получен 1 *кг* сжатого газа, численно равняется на теоретической индикаторной диаграмме площади *AB21*, ограниченной кривой процесса сжатия *12* и осью ординат, и называется теоретической работой, затраченной на получение 1 *кг* сжатого газа в компрессоре.

Согласно уравнению (10-1) работа l' может быть представлена в виде суммы:

$$l' = p_1v_1 - p_2v_2 + \int_{v_1}^{v_2} p dv, \tag{10-2}$$

где $p_1v_1 = -l_1$ — работа, производимая внешней средой при заполнении цилиндра газом, графически изображаемая площадью *OA1n*;

$p_2v_2 = l_2$ — работа, затрачиваемая на выталкивание газа, изображаемая площадью *OB2m*;

$\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = l_{1,2}$ — работа сжатия газа, равная площади *12mn*.

При наличии трения работа, затрачиваемая на привод компрессора, будет больше теоретической работы на величину работы против сил трения, численно равной, а по знаку противоположной теплу трения $q_{тр}$, и составит:

$$l'_д = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp - q_{тр}. \tag{10-3}$$

В этом случае площадь между линией сжатия на теоретической индикаторной диаграмме и осью ординат представляет лишь часть затрачиваемой работы.

Если в процессе сжатия осуществляется отвод тепла от сжимаемого газа, то зависимость между общим количеством отведенного тепла $q_д$ и действительной (т. е. полной) работой $l'_д$, затрачиваемой на привод компрессора, определяется первым началом термодинамики, согласно которому

$$l'_д = i_1 - i_{2д} + q_д. \tag{10-4}$$

Здесь $i_{2д}$ — энтальпия газа в конце действительного процесса сжатия.

Если процесс сжатия до того же давления происходит обратимым путем, то выражение для первого начала следует записать так:

$$l' = i_1 - i_2 + q. \qquad (10\text{-}4')$$

Выражение (10-4′) является частным случаем (10-4). Все величины в нем — теоретические, т. е. относящиеся к обратимому процессу сжатия, тогда как значения $l'_д$, $i_{2д}$ и $q_д$ представляют собой работу сжатия, энтальпию в конце процесса и отведенное тепло в действительном, необратимом процессе.

Количество отведенного тепла q (или $q_д$) определяется теплопередачей от сжимаемого газа к внешнему источнику тепла (охлаждающей воде). В предельных случаях количество тепла либо равно нулю — при адиабатическом процессе сжатия, либо равно максимальной величине — при изотермическом.

Если из уравнения (10-4) вычесть (10-4′) и затем на основании (10-3) заменить $l'_д$ через $l' - q_{тр}$, то можно получить:

$$q_д = q - q_{тр} + (i_{2д} - i_2). \qquad (10\text{-}5)$$

В частном случае адиабатического процесса сжатия $q_д = 0$ и $q = 0$. Тогда

$$q_{тр} = i_{2д} - i_2;$$

это означает, что в неохлаждаемых компрессорах все тепло трения расходуется на повышение энтальпии сжимаемого газа. Не надо забывать при этом, что мы пренебрегаем изменением кинетической энергии движущегося газа.

Работа, затраченная на привод неохлаждаемого компрессора, согласно уравнению (10-4) будет равна в действительном (с трением) процессе

$$l'_д = i_1 - i_{2д}$$

и в теоретическом

$$l' = i_1 - i_2. \qquad (10\text{-}6)$$

Уравнения (10-1) — (10-6) справедливы также и для компрессоров второй группы, т. е. имеют самое общее значение.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим кратко устройство и принцип действия центробежного компрессора. Центробежный компрессор (нагнетатель) состоит из следующих основных частей (рис. 10-2): входного патрубка *1*, рабочего колеса *2*, диффузора *3* и выходных патрубков *4*.

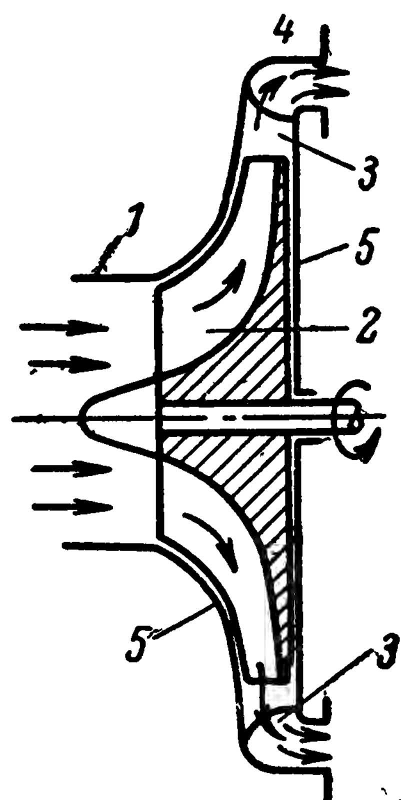


Рис. 10-2.

Подлежащий сжатию газ поступает через входной патрубок в каналы, образованные лопатками рабочего колеса. При вращении колеса находящийся между лопатками газ приходит во вращение и под действием центробежной силы выбрасывается в диффузор; при этом на входе в колесо образуется разрежение, вследствие чего новые порции газа давлением атмосферы непрерывно подаются в нагнетатель. Кинетическая энергия, полученная газом на выходе из колеса, переходит в диффузоре в потенциальную энергию давления, обусловливая необходимую степень сжатия газа. Таким образом, в компрессорах второй группы сжатие осуществляется за счет торможения потока газа.

Пусть на входе в компрессор состояние потока характеризуется параметрами p_1, t_1, i_1, v_1 и w_1, а на выходе — параметрами p_2, $t_{2д}$, $i_{2д}$, $v_{2д}$ и $w_{2д}$. Между входным и выходным патрубками над газом совершается

работа $l'_д$ и, кроме того, от газа отводится тепло $q_д$ (в $q_д$ тепло, выделяющееся в результате трения, не входит).

Согласно основному уравнению для потока газа

$$i_1+\frac{w_1^2}{2}+q_д-l'_д=i_{2д}+\frac{w_{2д}^2}{2}.$$

Отсюда следует, что действительная работа, затрачиваемая в компрессоре на получение 1 *кг* сжатого газа, будет равна:

$$l'_д=(i_1-i_{2д})+q_д-\left(\frac{w_{2д}^2}{2}-\frac{w_1^2}{2}\right). \qquad (10\text{-}7)$$

Если скорости газа на входе и выходе из компрессора незначительны и ими можно пренебречь, то

$$l'_д=i_1-i_{2д}+q_д,$$

что полностью совпадает с уравнением (10-4).

С другой стороны, уравнение первого начала термодинамики для движущегося газа имеет вид:

$$q_д+q_{тр}=i_{2д}-i_1-\int\limits_{p_1}^{p_2} v\,dp.$$

Подставив значение $q_д$ из этого уравнения в выражение для $l'_д$, получим следующее выражение для полной работы, затрачиваемой на привод компрессора второй группы:

$$l'_д=-\int\limits_{p_1}^{p_2} v\,dp-q_{тр},$$

что вполне совпадает с уравнением (10-3) для компрессора первой группы.

Таким образом, процессы в компрессорах обеих групп описываются одними и теми же уравнениями, и, следовательно, с термодинамической точки зрения эти компрессоры совершенно идентичны.

Так как анализ работы поршневого компрессора наиболее прост, то обычно ограничиваются разбором действия только этого компрессора и распространяют полученные при этом выводы на компрессоры других типов. Отдельно рассматриваются лишь компрессоры инжекционного типа, отличающиеся некоторыми особенностями.

Из рассмотрения компрессоров обоих типов далее видно, что рабочее тело, т. е. сжимаемый газ, не совершает в компрессоре замкнутого кругового процесса или цикла: процесс изменения его состояния ограничивается участком *12* кривой сжатия.

ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ, ЗАТРАЧИВАЕМОЙ НА ПРИВОД КОМПРЕССОРА, ОТ ХАРАКТЕРА ПРОЦЕССА СЖАТИЯ

Как уже говорилось ранее, характер процесса сжатия газа зависит от условий, при которых он осуществляется.

Если сжатие осуществляется настолько быстро, что теплообмен между окружающей средой и газом происходить не успевает или если передача тепла затруднена из-за сравнительно высокой температуры окружающей среды, то процесс сжатия можно считать адиабатическим.

В реальных условиях из-за наличия теплообмена между сжимаемым газом и окружающей средой, а также вследствие необратимого превращения работы трения в теплоту процесс сжатия газа в компрессоре не является изоэнтропическим и может приближенно рассматриваться как политропический процесс со средним показателем политропы $n \neq k$.

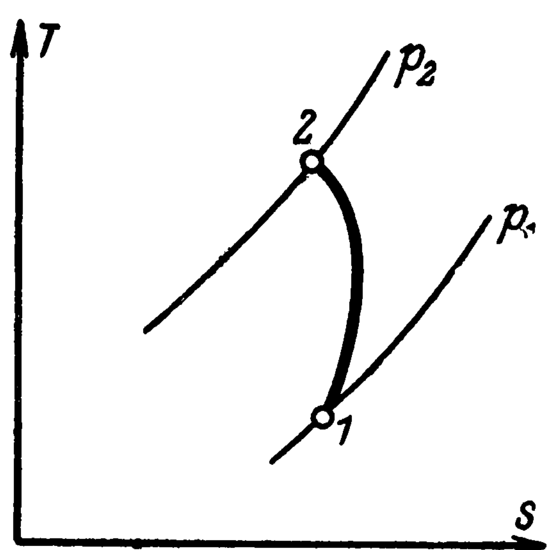


Рис. 10-3.

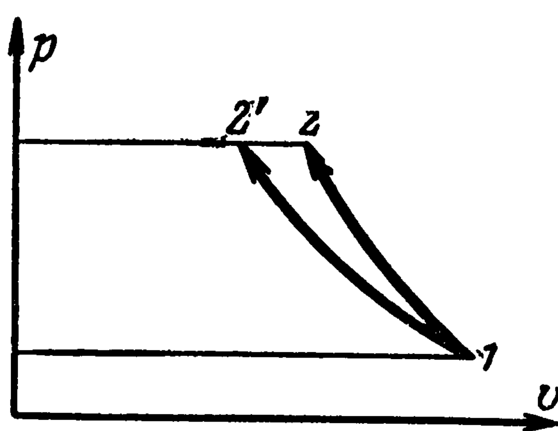


Рис. 10-4.

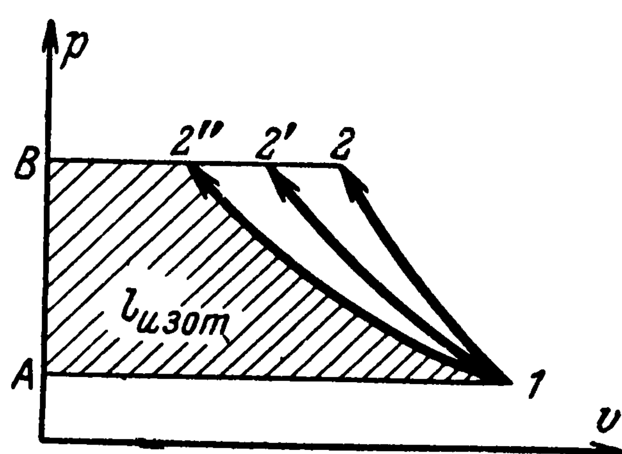


Рис. 10-5.

Строго говоря, кривая сжатия газа в реальном компрессоре не может быть описана уравнением политропы с постоянным показателем n, так как интенсивность теплообмена газа со стенками цилиндра, определяемая соотношением их температур, не остается в процессе сжатия постоянной. В начале сжатия, когда газ холоднее стенок цилиндра, он получает тепло от них. Этот начальный отрезок кривой сжатия может быть, очевидно, представлен в виде политропы с показателем $n>k$. По мере сжатия газ нагревается и его температура становится равной, а затем и превосходит температуру стенок. Соответствующие отрезки кривой сжатия могут быть заменены отрезками политропы с $n=k$, а затем и с $n<k$. Характер процесса еще более усложняется вследствие выделения тепла за счет трения, которое при сжатии газа приводит к увеличению n; в частности, если теплообмен с окружающей средой отсутствует, то кривая необратимого сжатия представляет собой политропу с $n>k$. Действительная кривая сжатия в компрессоре в координатах T—s показана на рис. 10-3. На практике эту кривую принимают за политропу с некоторым средним показателем $n=\text{const}$. Так, например, при сжатии воздуха в поршневом компрессоре $n=1{,}3\div1{,}4$; в случае весьма интенсивного охлаждения воздуха при сжатии $n=1{,}2\div1{,}25$.

Величина среднего показателя политропы n определяется по температуре и давлению газа в начале и в конце сжатия либо вычисляется по индикаторной диаграмме действительного процесса.

Пусть на p—v диаграмме (рис. 10-4) линия *1 2* изображает адиабатический процесс сжатия, а политропа *1 2'* — процесс сжатия с $n<k$, т. е. при отводе тепла от сжимаемого газа. Из относительного расположения этих кривых видно, что при адиабатическом сжатии газа расходуется бо́льшая работа, чем при политропическом сжатии с $n<k$. Наименьшая работа затрачивается при изотермическом процессе сжатия, который является поэтому наиболее выгодным (рис. 10-5).

Отвод тепла от сжимаемого газа осуществляется при помощи охлаждения цилиндра компрессора (обычно водой, которая протекает через охлаждающую рубашку, образуемую полыми стенками цилиндра).

Охлаждение стенок также улучшает условия смазки цилиндра, способствует более надежной работе компрессора и позволяет достигать большей быстроходности его и более высоких давлений.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАБОТЫ НА ПРИВОД КОМПРЕССОРА

Определим работу, теоретически потребляемую компрессором для получения 1 *кг* сжатого газа, в зависимости от условий сжатия, причем сжимаемый газ будем рассматривать как идеальный.

Начнем с охлаждаемого компрессора с изотермическим сжатием. Согласно уравнению (10-1) теоретическая работа на привод компрессора равняется:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp.$$

Для изотермического процесса с температурой t_1 $pv = \text{const}$ (где $\text{const} = RT_1$), и поэтому работа при изотермическом сжатии будет равна:

$$l'_{\text{изот}} = -2{,}303\,RT_1 \lg \frac{p_2}{p_1}. \qquad (10\text{-}8)$$

Для осуществления изотермического сжатия идеального газа от последнего необходимо отводить тепло в количестве $q_{\text{изот}}$, равном работе сжатия $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$. Так как при изотермическом процессе у идеального газа $i_2 = i_1$, то $q_{\text{изот}} = l'_{\text{изот}}$, т. е.

$$q_{\text{изот}} = -2{,}303\,RT_1 \lg \frac{p_2}{p_1}. \qquad (10\text{-}9)$$

Воспользовавшись общим выражением для теоретической работы и соотношениями для работы и теплоты в политропическом и адиабатическом процессах, получим:

1. Для охлаждаемого компрессора с политропическим сжатием газа

$$l'_{\text{политр}} = -(p_2v_2 - p_1v_1) - \frac{1}{n-1}(p_2v_2 - p_1v_1) =$$

$$= -\frac{n}{n-1}(p_2v_2 - p_1v_1) = -\frac{n}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (10\text{-}10)$$

Так как $k > n > 1$, то ясно, что $-l'_{\text{политр}} > -l'_{\text{изот}}$.

Теоретическое количество отводимого тепла будет равно:

$$q_{\text{политр}} = -c_v \frac{n-k}{n-1}(T_1 - T_2) = \frac{(n-k)\,RT_1}{(k-1)(n-1)} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (10\text{-}11)$$

2. Для неохлаждаемого компрессора с адиабатическим сжатием:

а) при обратимом адиабатическом сжатии газа в компрессоре, т. е. в отсутствие трения,

$$l'_{\text{ад}} = -\frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right]; \qquad (10\text{-}12)$$

б) при необратимом адиабатическом сжатии газа в неохлаждаемом компрессоре кривая сжатия может быть приближенно представлена в виде политропы с $n>k$, а теоретическая работа может вычисляться по формуле

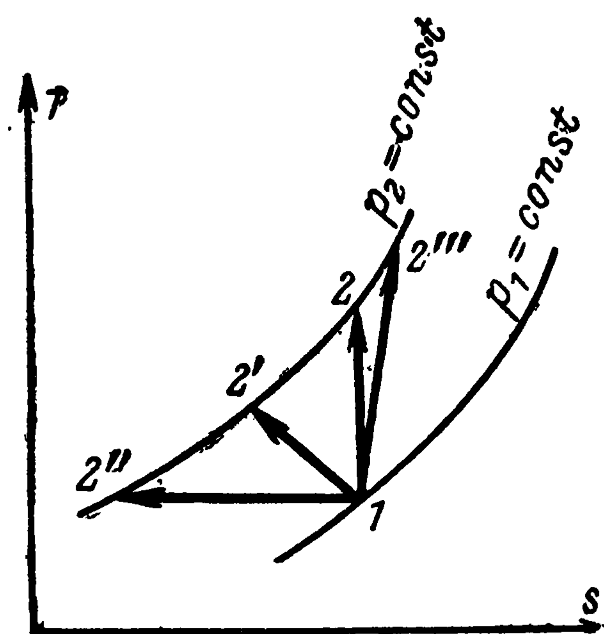


Рис. 10-6.

$$l'_{\text{политр}} = -\frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \quad (10\text{-}13)$$

Процессы сжатия газа в компрессоре могут быть изображены на $T—s$ диаграмме (рис. 10-6). Точка *1*, лежащая на изобаре p_1, соответствует начальному состоянию газа; точка *2* на изобаре p_2 — конечному состоянию сжатого газа; процесс *1 2* представляет собой изоэнтропическое сжатие газа, *1 2'* — политропическое сжатие с охлаждением, *1 2''* — изотермическое сжатие, *1 2'''* — адиабатическое сжатие при наличии трения (последнее может рассматриваться как политропическое сжатие с подводом тепла). Индикаторные линии на $T—s$ диаграмме изображаются точками, соответствующими состояниям начала и конца сжатия.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНАЯ ИНДИКАТОРНАЯ ДИАГРАММА КОМПРЕССОРА

Действительная индикаторная диаграмма компрессора отличается от теоретической диаграммы (рис. 10-7) прежде всего тем, что вследствие сопротивления, оказываемого впускным и нагнетательным клапанами проходящему газу, всасывание происходит при давлении газа в цилиндре, меньшем давления среды, из которой происходит всасывание, а давление сжатого газа в цилиндре компрессора должно быть несколько больше давления в нагнетательном патрубке.

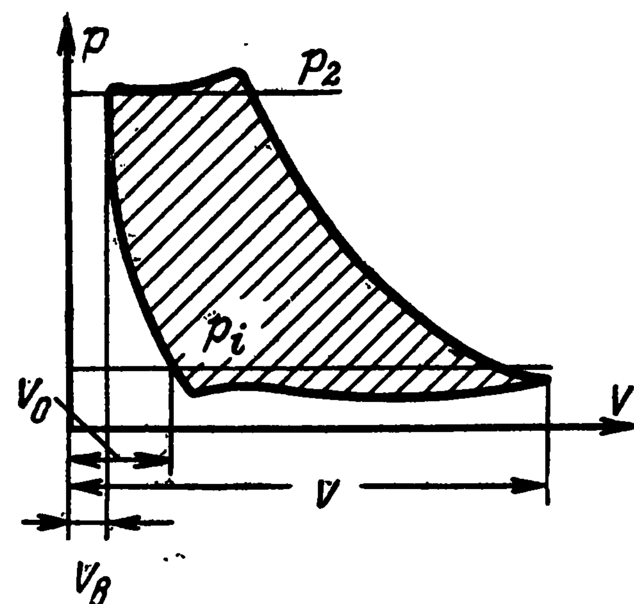


Рис. 10-7.

Второе отличие состоит в том, что в цилиндре каждого компрессора имеется так называемое вредное пространство, равное объему между крышкой цилиндра и поршнем в его крайнем левом положении (в этом пространстве размещается клапанное устройство). Обычно вредное пространство составляет 3—10% от полного объема V цилиндра. На рис. 10-7 объем вредного пространства обозначен через $V_{\text{вр}}$.

По окончании выталкивания газа во вредном пространстве компрессора остается сжатый газ. При обратном движении поршня оставшийся газ расширяется и засасывание новой порции газа начинается только тогда, когда давление газа, оставшегося в цилиндре, понизится от давления нагнетания p_2 до давления всасывания p_1. В начале всасывания объем находящегося в цилиндре остаточного газа составляет:

$$V_0 = V_{\text{вр}} \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2},$$

так что в цилиндр при дальнейшем движении поршня поступает объем свежего газа, равный $V—V_0$, что по массе равно $(V—V_0)\frac{p_1}{RT_1}$, *кг*.

Наличие вредного пространства уменьшает количество газа, засасываемого в цилиндр, и тем самым снижает производительность поршневого компрессора.

Уменьшение производительности поршневого компрессора, вызванное наличием вредного пространства, характеризуется объемным к. п. д. компрессора λ, равным отношению объема газа, действительно засасываемого в цилиндр компрессора, к рабочему объему ($V_р = V - V_{вр}$), описанному поршнем:

$$\lambda = \frac{V - V_0}{V_р}. \qquad (10\text{-}14)$$

Объемный к. п. д. уменьшается с увеличением вредного пространства; обычно $\lambda = 0{,}7 \div 0{,}9$.

Количество поступающего в компрессор газа, а следовательно, и производительность компрессора уменьшается еще более вследствие увеличения удельного объема газа из-за нагревания его от горячих стенок цилиндра, а также смешения с остаточным газом.

Пусть температура поступившего в цилиндр газа увеличивается в результате нагревания его от начального значения t_1 до t'_1; тогда количество действительно поступившего в цилиндр газа составит $(V - V_0)\frac{p_1}{RT'_1}$, т.е. в T'_1/T_1 раз будет меньше того, которое поступило бы, если бы газ не нагревался.

Общее уменьшение производительности из-за вредного пространства и нагревания газа характеризуется коэффициентом отдачи или коэффициентом наполнения

$$\eta_v = \lambda \frac{T_1}{T'_1}. \qquad (10\text{-}15)$$

С увеличением давления сжатия p_2 объем $V_0 = V_{вр}\frac{p_2}{p_1}\frac{T_1}{T_2}$ возрастает, а объемный к. п. д. компрессора уменьшается и в пределе при давлении $p_{2'''}$, таком, что $V_0 = V$ [в случае политропического сжатия $p_{2'''} = p_1\left(\frac{V_{вр} + V_р}{V_{вр}}\right)^n$], обращается в нуль.

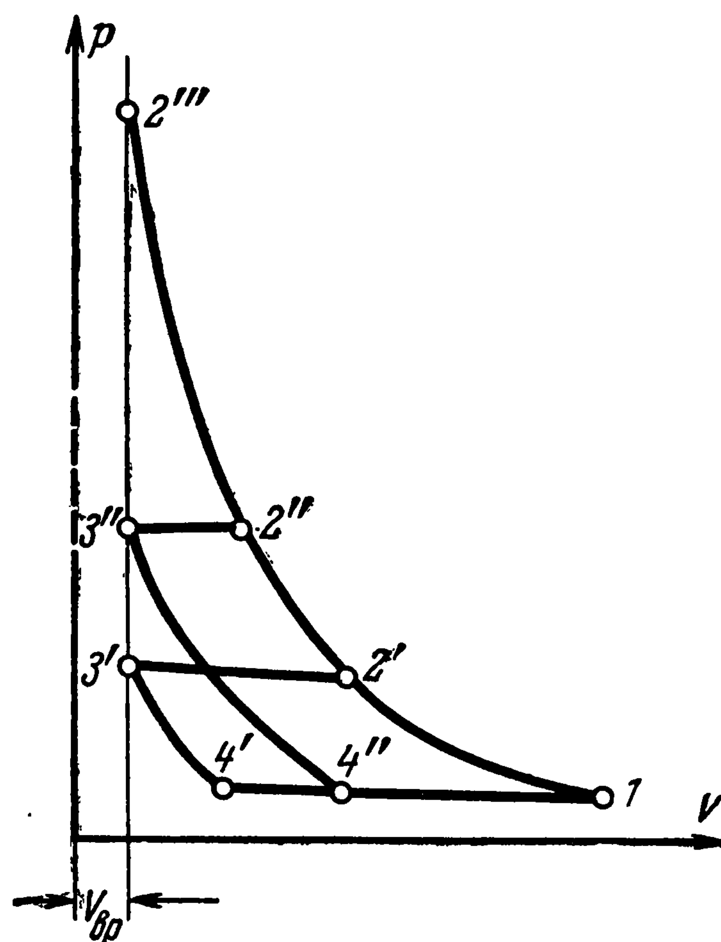


Рис. 10-8.

Из рис. 10-8 видно, что в этом предельном случае кривая, изображающая процесс сжатия, пересечет в точке $2'''$ линию $V - V_{вр}$, характеризующую объем вредного пространства. Так как объем действительно поступающего в цилиндр свежего газа равен $V - V_0$, то при $p_2 = p_{2'''}$ засасывание воздуха в цилиндр прекращается и производительность компрессора становится равной нулю, при этом поршень работающего компрессора периодически сжимает одно и то же количество газа. Расчет показывает, что в случае политропического сжатия ($n = 1{,}2$) давление $p_{2'''}$ при $V_{вр}/V_р$, равном 0,01 и 0,03, составляет соответственно 255 и 70 *бар*, т. е. сильно уменьшается с увеличением $V_{вр}$.

Следует отметить, что наличие вредного пространства не изменяет величины теоретической работы, затрачиваемой на получение 1 *кг* сжатого газа. Действительно, поскольку внешняя работа на сжатие газа затрачивается, начиная с объема V_0, то общая теоретическая работа, затрачиваемая на привод компрессора с вредным пространством, изобра-

жается площадью, заштрихованной на рис. 10-7, и будет равна:

$$L' = -p_1 V \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] +$$

$$+ p_1 V_0 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] =$$

$$= -p_1 (V - V_0) \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (10\text{-}16)$$

Количество газа G_1, которое засасывает компрессор за один ход поршня, равняется $\frac{p_1 (V - V_0)}{RT_1}$ *кг*.

Теоретически работа, затраченная на сжатие 1 *кг* газа в компрессоре составит:

$$l' = -RT_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right],$$

что совпадает с ранее приведенным уравнением (10-10) для компрессора с $V_{\text{вр}} = 0$. Несмотря на то что теоретическая работа на привод поршневого компрессора с вредным пространством, отнесенная к 1 *кг* сжимаемого газа, не отличается от теоретической работы в случае отсутствия вредного пространства, действительная работа, затрачиваемая для получения 1 *кг* сжатого газа, все же возрастает с увеличением вредного пространства.

Это легко понять, если учесть, что количество поступающего в цилиндр газа уменьшается, а величина действительных потерь за ход поршня в первом приближении остается без изменения.

Уменьшение производительности поршневого компрессора с повышением давления сжатого газа не позволяет применять одноступенчатые компрессоры для получения газа высокого давления. Кроме того, повышение давления в одной ступени ограничивается из-за нагревания газа при сжатии температурой вспышки смазочного масла. Обычно одноступенчатые поршневые компрессоры применяются для сжатия газа до давлений не выше 10 *бар*.

10-3. МНОГОСТУПЕНЧАТЫЙ КОМПРЕССОР

ПРОЦЕССЫ В МНОГОСТУПЕНЧАТОМ КОМПРЕССОРЕ

Многоступенчатый компрессор применяется для получения сжатого газа высокого давления. Он представляет собой совокупность нескольких последовательно работающих одноступенчатых компрессоров с промежуточным охлаждением сжимаемого газа между ступенями.

Производительность одноступенчатого поршневого компрессора убывает с увеличением давления и при достаточно большом отношении конечного и начального давлений обращается в нуль. Увеличение числа ступеней сжатия понижает отношение давлений в каждой из ступеней и тем самым повышает объемный к. п. д. компрессора и его производительность.

В центробежном компрессоре, где давление газа порпорционально квадрату окружной скорости колеса, для сжатия газа до значительных давлений в одной ступени потребовались бы чрезмерно большие числа оборотов, поэтому и в этом случае необходимо применить многоступенчатое сжатие.

Кроме того, переход к многоступенчатым компрессорам с промежуточным охлаждением газа позволяет снизить температуру газа в конце сжатия, что улучшает условия работы компрессора и делает его эксплуатацию более надежной.

Одним из важных преимуществ многоступенчатых компрессоров является меньший расход энергии на привод компрессора, т. е. снижение работы сжатия. Как уже указывалось, изотермическое сжатие газа в компрессоре является наиболее экономичным, так как затраты работы при изотермическом сжатии значительно меньше, чем при адиабатическом или политропном сжатии. Однако самое совершенное охлаждение стенок цилиндра не приближает в достаточной мере процесс сжатия к изотермическому. Более эффективное охлаждение достигается, если процесс сжатия газа подразделяют на отдельные ступени. В этом случае после сжатия газа в первой ступени до некоторого допустимого давления сжатый газ направляют для охлаждения до начальной температуры в холодильник, откуда газ поступает во вторую ступень сжатия, и если сжатия в двух ступенях недостаточно, газ вновь охлаждается, а затем сжимается в третьей ступени и т. д.

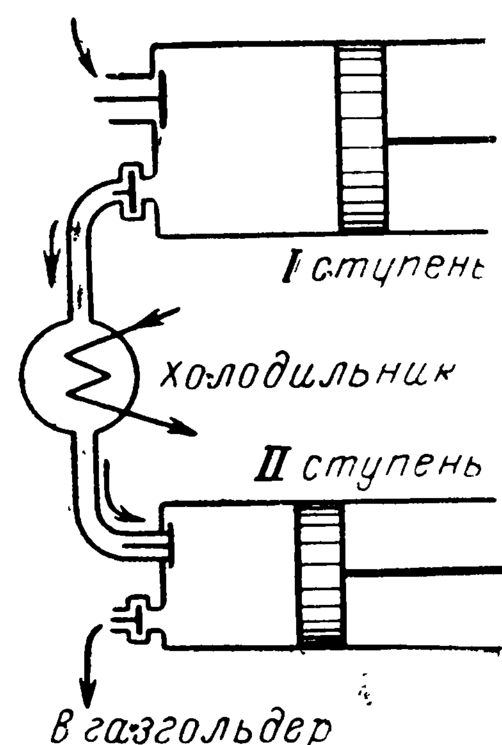


Рис. 10-9.

На рис. 10-9 приведена принципиальная схема двухступенчатого компрессора, а на рис. 10-10 — теоретическая индикаторная диаграмма процессов сжатия газа в обеих ступенях компрессора.

Здесь *A 1* — индикаторная линия всасывания газа в первый цилиндр;
1 2 — политропический процесс сжатия газа в первом цилиндре до промежуточного давления p;
2 B — индикаторная линия нагнетания в холодильник;
B 1' — индикаторная линия всасывания охлажденного газа во второй цилиндр;
2 1' — процесс охлаждения газа в холодильнике при промежуточном давлении p до первоначальной температуры t_1;
1' 2' — процесс политропического сжатия газа во втором цилиндре до конечного давления p_2;
2' B' — индикаторная линия нагнетания сжатого газа в газгольдер.

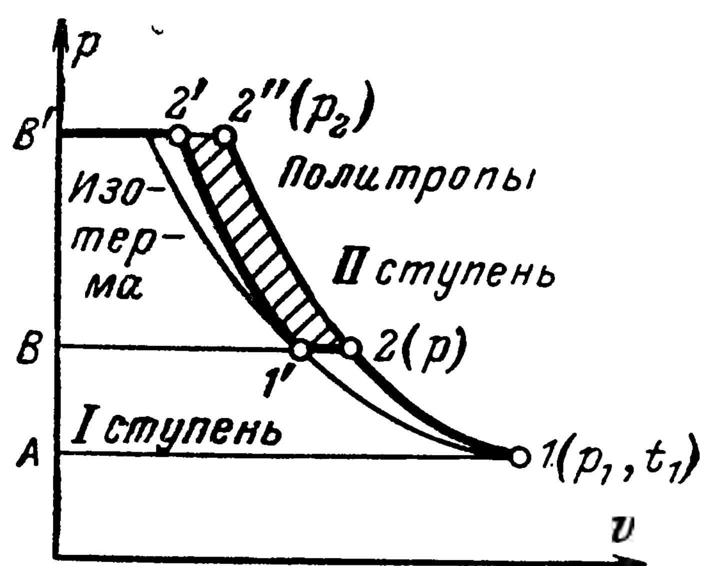


Рис. 10-10.

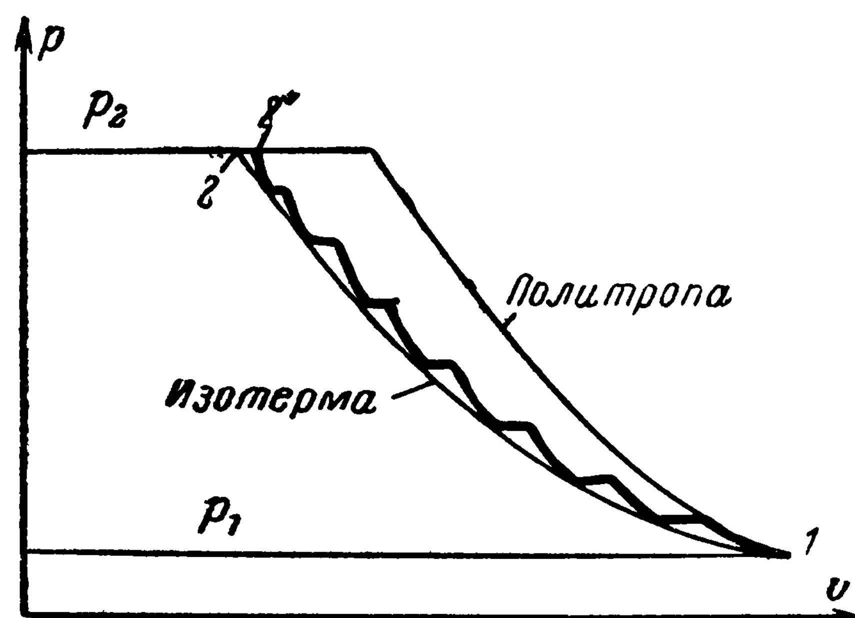


Рис. 10-11.

Вследствие охлаждения газа в промежуточном холодильнике объем газа уменьшается по сравнению с объемом газа в конце сжатия в первой ступени на величину $V_2—V'_1$ и точка, изображающая состояние газа в начале сжатия во второй ступени, располагается на исходной изотерме t_1. При переходе с одноступенчатого на двухступенчатое сжатие

получается экономия работы, определяемая заштрихованной площадкой *2 1'2'2"*.

Процесс сжатия в двухступенчатом компрессоре изображается ломаной линией *1 2 1' 2'*. Если представить себе компрессор с очень большим числом ступеней сжатия при промежуточном охлаждении до первоначальной температуры, то такой компрессор по своей экономичности будет близок к компрессору с изотермическим сжатием. На рис. 10-11 представлена теоретическая индикаторная диаграмма для компрессора с большим числом ступеней.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ МЕЖДУ СТУПЕНЯМИ КОМПРЕССОРА

При проектировании многоступенчатого компрессора очень важно найти оптимальное распределение общего перепада давлений между ступенями. Критерием этого может, очевидно, служить минимум работы, затрачиваемой на привод компрессора.

Если принять, что показатель политропы сжатия во всех ступенях многоступенчатого компрессора один и тот же и равен n, а охлаждение газа после каждой ступени производится до первоначальной температуры t_1, то теоретическая работа, затраченная на привод всего компрессора, отнесенная в 1 *кг* сжатого газа и равная сумме затраченных работ отдельных ступеней, может быть выражена следующим образом:

$$l' = -\sum_{j=1}^{m} RT_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_{2j}}{p_{1j}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] =$$

$$= -RT_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_{21}}{p_{11}}\right)^{\frac{n-1}{n}} + \left(\frac{p_{22}}{p_{12}}\right)^{\frac{n-1}{n}} + \dots + \left(\frac{p_{2m}}{p_{1m}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - m\right], \quad (10\text{-}17)$$

где m — число ступеней.

Обозначим величину p_{2j}/p_{1j} для j-й ступени через x_j. Тогда задача определения минимальной работы с учетом того, что $l'<0$, сведется к отысканию максимума функции

$$F(x_1, x_2, \dots, x_m) = B\sum_{j=1}^{m} x_j + C, \quad (10\text{-}18)$$

где $B = \frac{RT_1 n}{n-1}$ и $C = RT_1 \frac{nm}{n-1}$ — постоянные коэффициенты.

Условие максимума этой функции имеет вид:

$$\sum_{j=1}^{m} dx_j = 0. \quad (10\text{-}19)$$

Так как $p_{2,\,j-1} = p_{1j}$, то $x_1, x_2, \dots, x_m$ связаны очевидным соотношением

$$x_1 x_2 \dots x_m = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = \text{const} \quad (10\text{-}20)$$

и, следовательно, все dx_j удовлетворяют дополнительному условию

$$\sum_{j=1}^{m} \frac{dx_j}{x_j} = 0, \quad (10\text{-}21)$$

которое получается дифференцированием (10-20) и последующим делением каждого из членов на произведение $x_1 x_2 \dots x_m$.

Исключим из уравнения (10-19) зависимые переменные, воспользовавшись для этого методом Лагранжа.

Умножив все члены уравнения (10-21) на некоторый постоянный множитель a и вычтя затем уравнение (10-21) из (10-19), получим следующее уравнение:

$$\sum_{j=1}^{m}\left(1-\frac{a}{x_j}\right)dx_j=0. \qquad (10\text{-}22)$$

Выберем величину a так, чтобы коэффициент при одном из дифференциалов, например dx_1, оказался равным нулю, при этом все прочие переменные в уравнении (10-22) окажутся независимыми и полученное уравнение будет удовлетворяться только в том случае, если равны нулю коэффициенты при всех dx_j, т. е. если

$$1-\frac{a}{x_j}=0,$$

откуда следует, что $x_j=a$ или

$$\frac{p_{2j}}{p_{1j}}=\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}, \qquad (10\text{-}23)$$

т. е. отношения давлений во всех m ступенях компрессора должны быть постоянны и равны $\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}$.

Таким образом, работа на привод компрессора будет минимальна[1], если отношения давлений в каждой из ступеней, а следовательно, и затраченные работы во всех ступенях будут одинаковы.

Искомая минимальная теоретическая работа на привод компрессора составит:

$$l'_{\text{мин}}=-mRT_1\frac{n}{n-1}\left[\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}\right)^{\frac{n-1}{n}}-1\right]. \qquad (10\text{-}24)$$

Количество тепла, отводимое в каждой ступени, а равно и количество тепла, отводимое в промежуточных холодильниках, будут, оче-

[1] Функция $F(x_2, x_3, \ldots, x_m)$ имеет максимум, если дискриминант

$$\Delta=\begin{vmatrix}\frac{\partial^2F}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2F}{\partial x_2\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial^2F}{\partial x_2\partial x_m}\\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot\\ \frac{\partial^2F}{\partial x_m\partial x_2} & \frac{\partial^2F}{\partial x_m\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial^2F}{\partial x_m^2}\end{vmatrix}>0$$

и

$$\frac{\partial^2F}{\partial x_j^2}>0,$$

где j меняется от 2 до m, а x_1 считается зависимым. В рассматриваемом случае

$$\frac{\partial^2F}{\partial x_j^2}=-\frac{2B}{\sqrt[m]{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2}}<0;$$

$$\frac{\partial^2F}{\partial x_j\partial x_k}=-\frac{B}{\sqrt[m]{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2}}<0$$

и, следовательно, $\Delta>0$, т. е. условия максимума выполняются.

видно, также одинаковыми для всех ступеней. При этом теоретическое количество тепла, отводимого в каждой ступени, определится из уравнения, аналогичного уравнению (10-11):

$$q_{\text{ст}} = -c_v \frac{k-n}{n-1} T_1 \left[\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right], \qquad (10\text{-}25)$$

а тепло $q_{\text{хол}}$, отводимое в промежуточном холодильнике в условиях постоянного давления и поэтому равное $c_p(T_2 - T_1)$, — из уравнения

$$q_{\text{хол}} = -c_p T_1 \left[\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \qquad (10\text{-}26)$$

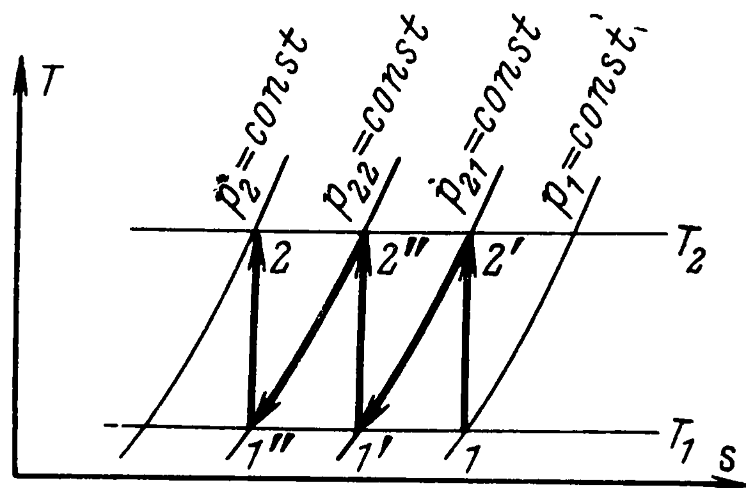


Рис. 10-12.

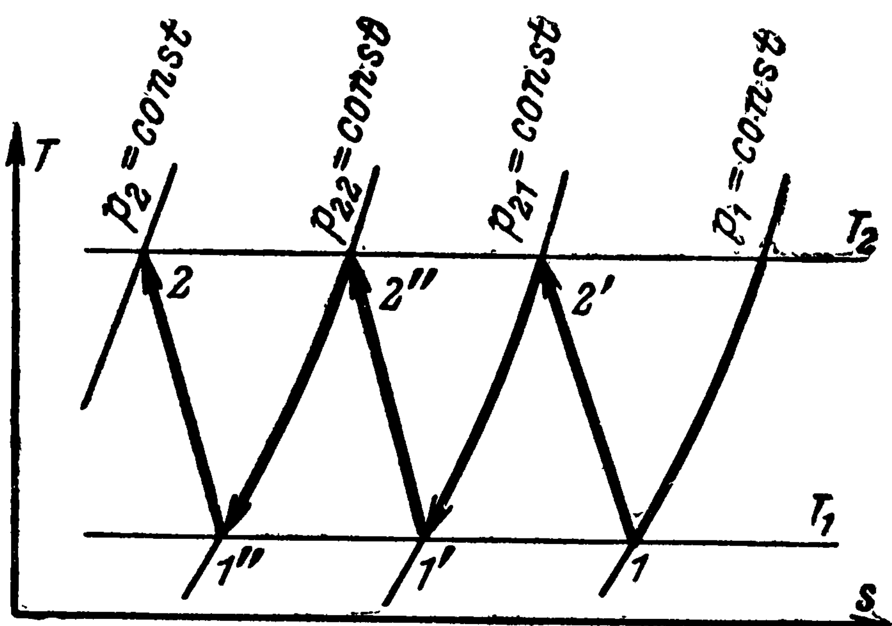


Рис. 10-13.

Рабочий объем цилиндра j-й ступени определяется удельным объемом газа v_{1j} в начале сжатия, который вследствие условия $t_{1j} = t_1$ равен $\frac{p_1 v_1}{p_{2\ j-1}}$ или согласно (10-23)

$$v_{1j} = \frac{v_1}{\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}} \right)^{j-1}}.$$

На рис. 10-12 и 10-13 изображены T—s диаграммы процессов адиабатического и политропического сжатия газа в трехступенчатом компрессоре.

Линии *1 2'*, *1' 2''*, *1'' 2* описывают процесс сжатия (соответственно адиабатический и политропический с $n<k$ в первой, второй и третьей ступенях компрессора), а линии *2' 1'*, *2'' 1''* — процесс изобарического охлаждения сжатого газа в промежуточных холодильниках.

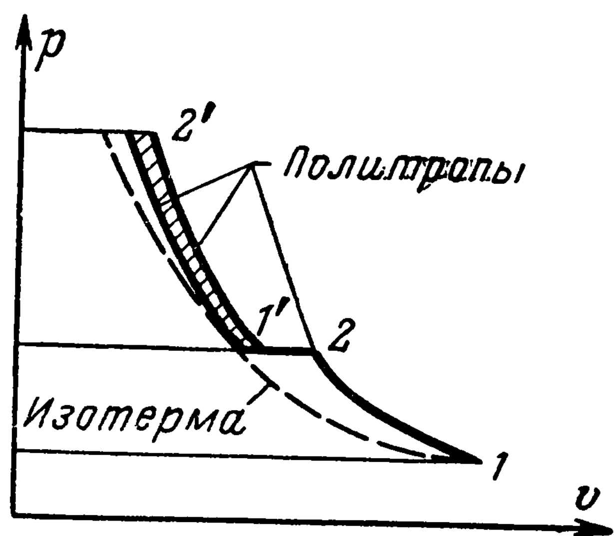


Рис. 10-14.

Ранее при выводе формул для многоступенчатого сжатия газа предполагалось, что в промежуточных холодильниках газ полностью охлаждается до начальной температуры. Однако в действительности редко удается обеспечить полное охлаждение газа. Практически предел охлаждения газа в холодильнике определяется не только температурой охлаждающей воды, но и рациональными размерами холодильников.

В многоступенчатых компрессорах обычно имеет место недоохлаждение газа, вызывающее соответствующее увеличение работы сжатия. Диаграмма процесса сжатия в двухступенчатом компрессоре с неполным промежуточным охлаждением газа приведена на рис. 10-14, на которой заштрихованная площадка изображает увеличение работы сжатия вследствие неполного охлаждения газа между ступенями.

10-4. ПРОЦЕССЫ СЖАТИЯ ГАЗА В РЕАЛЬНОМ КОМПРЕССОРЕ

Действительно затрачиваемая в реальном компрессоре работа отличается от теоретической работы, минимальное значение которой равно в случае охлаждаемых компрессоров работе при изотермическом сжатии и неохлаждаемых — работе при адиабатическом сжатии.

Эффективность работы реального компрессора характеризуют изотермическим или адиабатическим к. п. д. $\eta_{ад}$, представляющим собой отношение наименьшей теоретической работы (при изотермическом или адиабатическом сжатии) к действительной работе, затрачиваемой на привод компрессора (за вычетом механических потерь):

$$\eta_{изот}=\frac{l'_{изот}}{l_д};\quad \eta_{ад}=\frac{l'_{ад}}{l_д}. \tag{10-27}$$

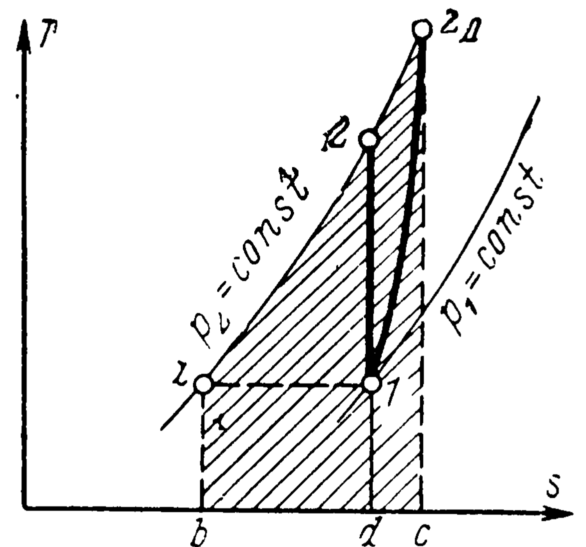


Рис. 10-15.

Изотермический к. п. д. обычно применяется для характеристики охлаждаемых компрессоров, а адиабатический — неохлаждаемых; как $\eta_{изот}$, так и $\eta_{ад}$ называются внутренними относительными к. п. д. компрессора.

Величина адиабатического к. п. д. зависит только от степени необратимости действительных процессов сжатия, всасывания и выталкивания газа; величина изотермического к. п. д. зависит, кроме того, от интенсивности теплообмена с внешней средой. Чем интенсивнее теплообмен, тем выше изотермический к. п. д. Для одноступенчатого поршневого компрессора $\eta_{изот}$ равняется 0,5—0,8, $\eta_{ад}=0{,}85$; для одной ступени центробежного компрессора $\eta_{изот}=0{,}5\div0{,}7$, $\eta_{ад}=0{,}75\div0{,}80$; для осевого компрессора $\eta_{ад}=0{,}80\div0{,}85$.

Чтобы вычислить адиабатический к. п. д. неохлаждаемого компрессора, изобразим на T—s диаграмме (рис. 10-15) действительный, т. е. необратимый, адиабатический процесс сжатия *1 2*$_д$ и обратимый адиабатический процесс *1 2* и воспользуемся уравнением (10-6) для действительной работы, затраченной на привод адиабатического компрессора:

$$l'_д=(i_1-i_{2д}).$$

Предположим, что сжимаемый газ удовлетворяет уравнению Клапейрона; тогда

$$l'_д=c_p\,(T_1-T_{2д}). \tag{10-28}$$

Теоретическая работа, затраченная на привод компрессора, равняется работе при обратимом адиабатическом сжатии, т. е.

$$l'_{ад}=c_p\,(T_1-T_2). \tag{10-29}$$

Следовательно, адиабатический к. п. д. компрессора будет равен:

$$\eta_{ад}=\frac{T_2-T_1}{T_{2д}-T_1}.$$

Так как линия *1 2* есть обратимая адиабата, а линия *1 2*$_д$ может рассматриваться как политропа с показателем $n>k$, численное значение которого зависит только от величины силы трения, то

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}};\quad \frac{T_{2д}}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}.$$

Воспользовавшись этими уравнениями, преобразуем выражение для $\eta_{\text{ад}}$ к следующему виду:

$$\eta_{\text{ад}}=\frac{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}-1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}-1}. \qquad (10\text{-}30)$$

Действительная работа при неохлаждаемом компрессоре

$$l'_{\text{д}}=\frac{l'_{\text{теор}}}{\eta_{\text{ад}}}$$

будет согласно уравнению (10-13) равна:

$$l'_{\text{д}}=-\frac{k}{k-1}RT_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}-1\right]. \qquad (10\text{-}31)$$

Как видно из уравнения (10-31), действительная работа, затраченная на привод неохлаждаемого компрессора, может быть определена, если только известен показатель политропы n действительного процесса сжатия.

На T—s диаграмме (рис. 10-15) $l'_{\text{д}}$ изображается заштрихованной площадью $a2_{\text{д}}cb$, а $l'_{\text{теор}}$ — площадью $a2db$ (этот результат справедлив только для идеального газа; он вытекает из равенства энтальпий в точках 1 и a с равными температурами и тождественного выражения для разности энтальпий вдоль изобары: $i_2-i_a=\int\limits_a^2 T\,ds$).

Величину действительной работы при отсутствии охлаждения компрессора можно изобразить также и на pv-диаграмме (рис. 10-16). Для этого воспользуемся уравнением (10-29), из которого следует, что действительная работа при неохлаждаемом компрессоре равна работе, затраченной на привод идеального неохлаждаемого компрессора (т. е. компрессора с обратимым адиабатическим сжатием), имеющего те же

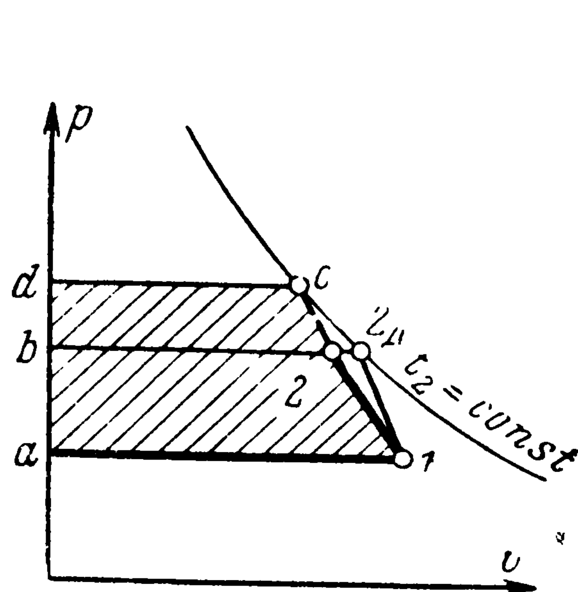


Рис. 10-16.

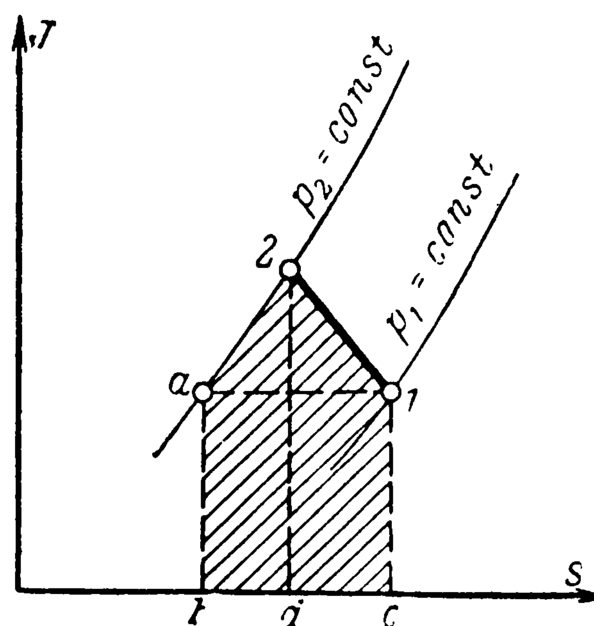


Рис. 10-17.

самые начальную и конечную температуры сжатия t_1 и t_2. Если на рис. 10-16 кривая $1\ 2_{\text{д}}$ представляет кривую действительного процесса сжатия, а $1\ 2c$ — кривую обратимого адиабатического процесса в том же интервале температур (точка 2 этой кривой соответствует давлению p_2), то ясно, что заштрихованная площадь $a\ 1\ c\ d$ изображает действительную работу при неохлаждаемом компрессоре. Действительная работа при необратимом сжатии всегда больше работы при обратимом адиабатическом сжатии (за вычетом механических потерь) на величину, измеряемую площадью $d\,c\,2\,b$.

В случае охлаждаемого компрессора знания показателя политропы процесса сжатия недостаточно для определения действительной затраченной работы, так как один и тот же показатель политропы при наличии теплообмена может соответствовать различным значениям работы трения $q_{тр}$, а следовательно, и действительной работы $l'_{д}$, равной $l'_{политр}—q_{тр}$; то же самое относится и к величине $q_{д}=q_{политр}—q_{тр}$ (здесь через $l'_{политр}$ и $q_{политр}$ обозначены теоретические значения работы и количества тепла, вычисляемые по политропической кривой процесса сжатия).

Действительная работа, затраченная на привод охлаждаемого компрессора при необратимом процессе сжатия, не имеет простого изображения на $T—s$ диаграмме (рис. 10-17). Только теоретическая работа $l'_{политр}$, равная согласно уравнению (10-4') $i_1—i_2—q_{политр}$, может быть изображена в случае идеального газа заштрихованной площадью *2 1 c d*.

При этом площадь *a 2 d b* будет численно равна $i_1—i_2$, а площадь *2 1 c d* — равна q.

10-5. СЖАТИЕ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ

В предыдущих параграфах было рассмотрено сжатие идеального газа. Приведенные там формулы для работы, затраченной на привод компрессора, и количества отводимого при сжатии тепла применимы и к реальным газам, если только давления последних невелики. При расчетах сжатия реальных газов до высоких давлений использование формул для идеального газа может привести к значительным ошибкам.

Точный расчет процессов сжатия реальных газов может быть произведен при помощи термодинамических диаграмм или, если желательно получить результаты расчета в аналитической форме, при помощи уравнений состояния реальных газов при условии, что эти последние досаточно точны. Эти же методы могут быть применены и при анализе процессов сжатия перегретых паров.

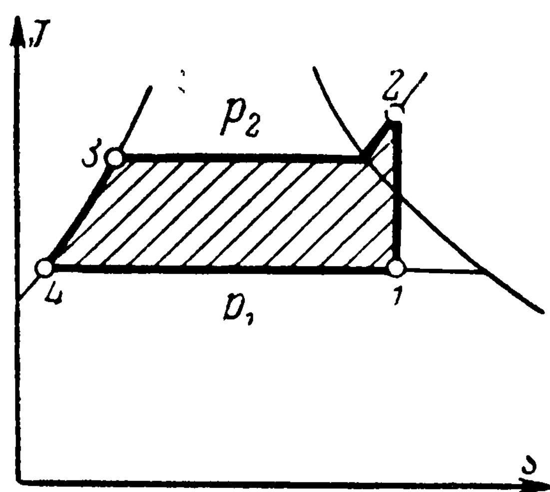


Рис. 10-18.

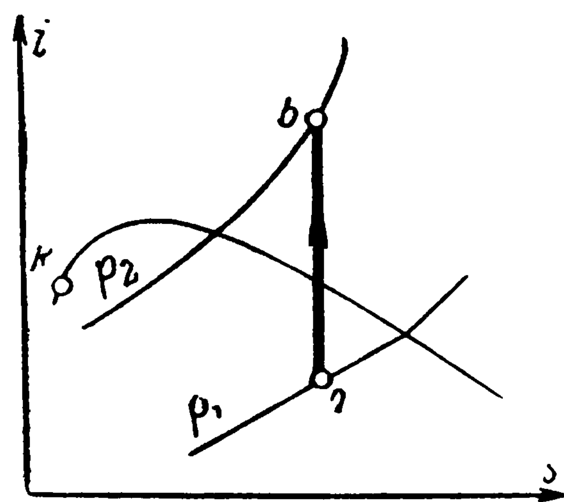


Рис. 10-19.

Что касается компрессоров для сжатия паров, то расчет их отличается лишь в том случае, когда сжатию подвергается влажный пар.

В большинстве практически важных случаев процесс сжатия влажного пара в компрессоре можно считать адиабатическим и только в отдельных случаях необходимо учитывать приток тепла от окружающей среды.

Процесс обратимого адиабатического сжатия пара в неохлаждаемом компрессоре изображается отрезком прямой *1 2* на $T—s$ диаграмме (рис. 10-18) и отрезком прямой ab на $i—s$ диаграмме (рис. 10-19). Работа вычисляется по уравнению (10-4'), в котором следует принять $q=0$.

Из этого уравнения следует, что на $T—s$ диаграмме работа $l'_{ад}$, затраченная на привод идеального адиабатического компрессора, изображается, заштрихованной площадью *1432*, равной разности энтальпий $i_1—i_2$, а на $i—s$ диаграмме — длиной отрезка ab.

Если в процессе сжатия приток тепла к компрессору извне равен нулю, а сам процесс сжатия вследствие потерь необратим, то соответствующая необратимая адиабата изобразится кривой *1* $2_д$ на $T—s$ диаграмме (рис. 10-20) и отрезком кривой *ab* на $i—s$ диаграмме (рис. 10-21).

При этом на $T—s$ диаграмме действительная работа, затраченная на привод реального адиабатического компрессора, равная $i_{2д}—i_1$, изобразится разностью площадей $2_д$ *6 5 4 3 2* $2_д$ (численно равной разности энтальпий $i_{2д}—i_4$) и *1 7 5 4 1* (численно равной разности энтальпий $i_1—i_4$), т. е. заштрихованной площадью *1 4 3 2* $2_д$ *6 7 1*. В соответствии со сказанным в § 10-4 площадь *1 4 3 2 1* и изображает теоретическую работу, а площадь *1 2* $2_д$ *6 7 1* — дополнительную работу, вызванную потерями при сжатии.

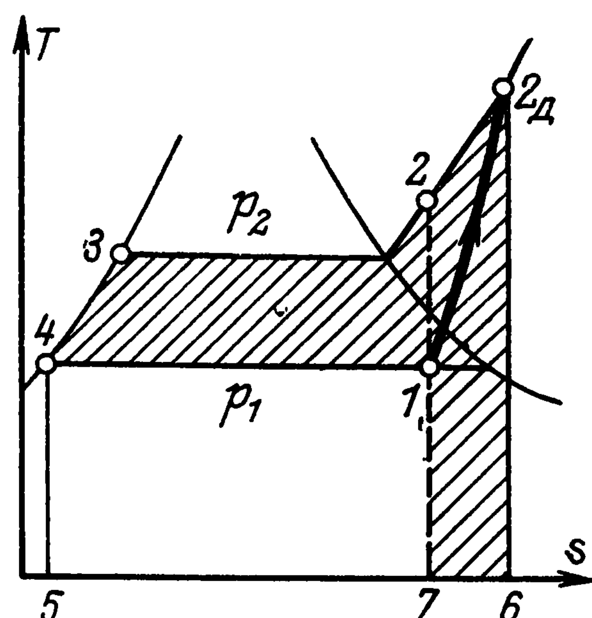


Рис. 10-20.

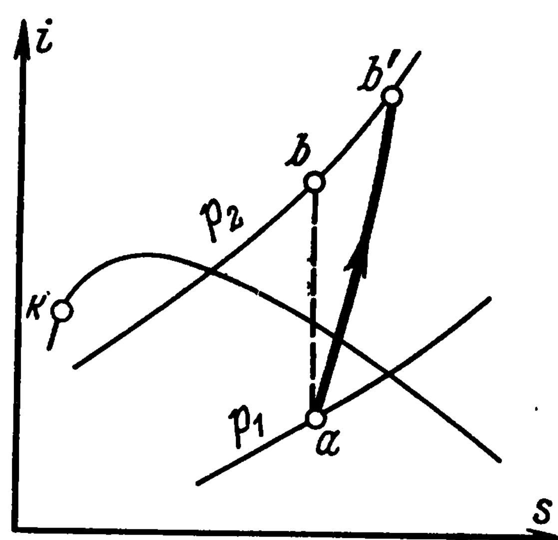


Рис. 10-21.

На $i—s$ диаграмме работа, затраченная на привод реального адиабатического компрессора, определяется как разность энтальпий в точках *b'* и *a*.

Следует указать на следующую практическую особенность сжатия влажного пара в адиабатическом компрессоре. В процессе сжатия нагревается (и даже перегревается) только паровая фаза, а температура жидкой фазы вследствие плохой теплоотдачи практически не меняется. Поэтому в результате сжатия влажного пара образуется неравновесная смесь нагретого пара и холодной жидкости.

10-6. СЖАТИЕ В ЭЖЕКТОРЕ

Несколько обособленное место среди компрессоров занимает струйный компрессор или эжектор. Его устройство и принцип действия схематически показаны на рис. 10-22.

Подлежащий сжатию газ (или пар) с давлением p_2 всасывается внутрь эжектора через патрубок *1*. К соплу *2* подводится тот же газ (или пар), имеющий высокое давление p_1; после истечения в сопле *2* его скорость возрастает, а давление становится несколько меньшим p_2. В камере *3* оба газовых потока смешиваются в один и направляются в диффузор *4*, в котором происходит преобразование кинетической энергии течения в энергию давления. Поток газа, пройдя диффузор, выходит из эжектора с давлением *p*, величина которого заключена между p_1 и p_2. Таким образом, эжектор можно рассматривать как аппарат для получения газа (или пара) промежуточного давления за счет потока газа более высокого давления (называемого рабочим потоком).

В эжекторе в отличие от других устройств, применяемых для сжатия газов или паров, необходимая для сжатия энергия сообщается не источником механической работы, а газом высокого давления, который входит затем составной частью в общий поток сжатого газа.

Термодинамический расчет эжектора сводится к определению количества газа или пара высоких параметров (его называют обычно рабочим газом или паром), необходимого для получения 1 *кг* газа заданным давлением *p*; это количество обозначается через *g*. Следовательно, 1 *кг* газа с заданным давлением получается за счет смешения *g кг* рабочего газа и 1—*g кг* газа низкого давления.

Необходимо отметить, что для однозначного решения задачи следует задавать полностью состояние обоих входящих в эжектор потоков, тогда как состояние выходящего из эжектора потока можно характеризовать только давлением *p*. Аналогичные

условия имели место и при рассмотрении поршневого компрессора, где для сжатого газа задавалась величина давления, тогда как его температура могла меняться в зависимости от потерь и интенсивности охлаждения компрессора.

Смешение в эжекторе двух потоков газа (или пара) с начальными параметрами p_1, i_1 и p_2, i_2, вследствие того что все процессы протекают с большой скоростью, можно считать адиабатическим. Если к тому же сумма кинетических энергий входящих в эжектор потоков незначительно отличается от кинетической энергии выходящего из эжектора потока, то согласно первому началу термодинамики

$$gi_1+(1-g)i_2=i; \qquad (10\text{-}32)$$

кроме того, имеется еще одно уравнение

$$gw_1=w, \qquad (10\text{-}33)$$

выражающее закон сохранения количества движения вдоль оси эжектора (рис. 10-22). Здесь w_1 — скорость рабочего газа на выходе из сопла, а w — скорость потока после смешения перед диффузором.

Обозначим через i_{01} — энтальпию рабочего газа на выходе из сопла, а через i_0 — энтальпию смеси газов перед диффузором. Тогда

$$i=i_0+\frac{w^2}{2}$$

или согласно (10-33)

$$i=i_0+g^2\frac{w_1^2}{2}.$$

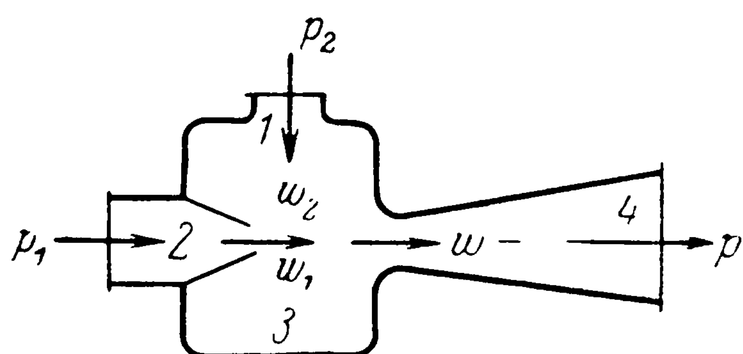


Рис. 10-22.

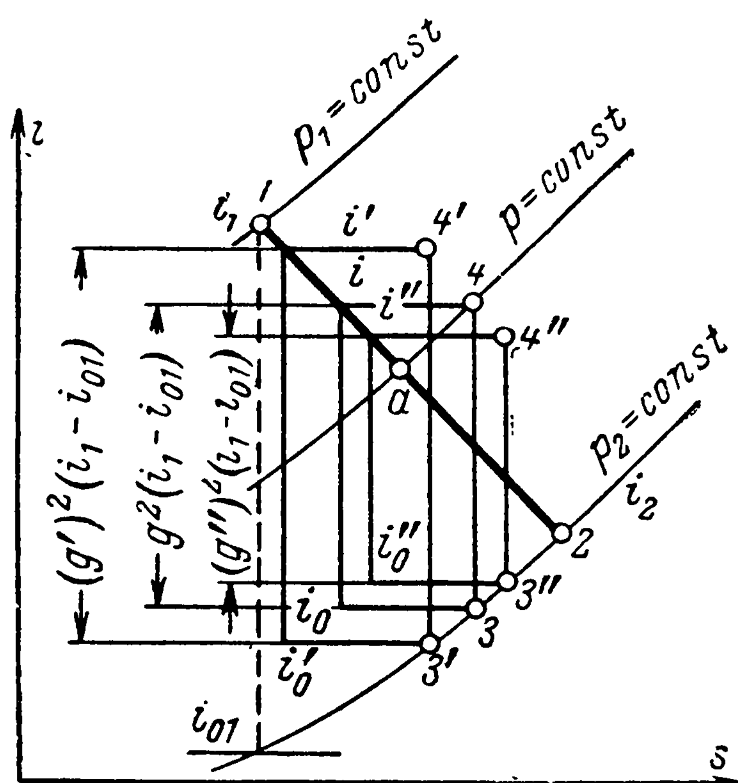


Рис. 10-23.

Поскольку

$$\frac{w_1^2}{2}=i-i_0,$$

то

$$i_0+g^2(i_1-i_{01})=i. \qquad (10\text{-}34)$$

Из этого уравнения может быть вычислен расход рабочего газа g. Определение g производится по i—s диаграмме данного вещества следующим образом (рис. 10-23).

Задавшись каким-либо значением $g=g'$, лежащим в пределах от $g_{мин}$ до 1, из уравнения (10-32) находят i'. Величина i'_0 может быть подсчитана как

$$i_0'=i'-\frac{1}{2}[(g')^2w_1^2],$$

где $w_1^2/2=i'_1-i'_{01}$.

Если теперь от точки *3'*, имеющей давление p_2 и энтальпию i'_0, отложить вверх по вертикали величину $(g')^2(i_1-i_{01})$, то состояние потока будет характеризоваться точкой *4'*. Так как эта точка лежит выше изобары $p=\text{const}$, то очевидно, что выбранный расход рабочего газа слишком велик. Если бы этот расход был взят слишком малым, например g'', то точка *4''*, изображающая состояние потока на выходе, оказалась бы ниже изобары $p=\text{const}$. При правильно выбранном значении точка *4* попадает точно на изобару p.

Если бы процесс смешения в эжекторе был обратимым, то конечное состояние сжатого газа изобразилось бы точкой a пересечения изобары $p=\text{const}$ и прямой *12*, уравнение которой определяется условиями постоянства энтальпии и энтропии, т. е.

$$\frac{i-i_1}{i_1-i_2}=\frac{s-s_1}{s_1-s_2},$$

а расход рабочего газа был бы равен:

$$g_{\text{теор}} = \frac{i_a - i_2}{i_1 - i_2} = \frac{\text{отрезок } a1}{\text{отрезок } 12}.$$

На самом деле процесс в эжекторе из-за неравенства скоростей смешивающихся потоков и потерь на трение о стенки эжектора необратим [1] и поэтому точка, изображающая конечное состояние газа на выходе из эжектора, будут лежать на изобаре $p=\text{const}$ справа от прямой *21*. Соответственно этому действительный расход рабочего газа будет больше теоретического, т. е. $g > g_{\text{теор}}$.

Отношение теоретического расхода рабочего газа к действительному определяет к. п. д. эжектора:

$$\eta_{\text{эж}} = \frac{g_{\text{теор}}}{g}.$$

Помимо эжектора рассмотренного типа, в котором как рабочий, так и подсасываемый потоки состоят из одного и того же вещества, взятого при разных давлениях, весьма часто применяются эжекторы, в которых рабочий и подсасываемый потоки состоят из различных веществ.

Для эжекторов с разными веществами, предназначенных, как правило, для создания и поддержания вакуума, наиболее существенным является предельно достижимое разрежение. Если в рассмотренной выше схеме эжектора с одним веществом давление во всасывающем патрубке *1* (рис. 10-22) могло быть либо выше, либо в крайнем случае равно давлению в камере смешения, определяемому давлением струи, выходящей из сопла, то в эжекторах с разными веществами давление в откачиваемом пространстве может быть ниже давления в камере смешения. В этом случае подсос газа вызывается диффузией молекул из пространства, где концентрация молекул данного газа велика, в пространство струи, где концентрация этих молекул незначительна из-за их непрерывного уноса струей. Встречная диффузия паров рабочего вещества вследствие направленного движения струи мала; кроме того, диффузия ограничивается специальными приспособлениями. Так, часть рабочего вещества, которая проникает в трубопровод, ведущий к откачиваемому пространству, на своем пути конденсируется в специальных охлаждаемых ловушках.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В настоящей главе рассматриваются термодинамические циклы таких тепловых двигателей, в которых рабочим телом является смесь воздуха и горючих газов или паров жидкого топлива (на начальном участке цикла) и газообразные продукты сгорания (на остальных участках цикла).

11-1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Поршневые двигатели представляют собой один из типов двигателей внутреннего сгорания.

К двигателям внутреннего сгорания относятся также газовые турбины и реактивные двигатели. Поршневые двигатели отличаются принципом получения механической работы, который состоит в периодическом расширении и сжатии рабочего тела, находящегося в цилиндре под поршнем, усилие от которого передается с помощью особого механизма.

---

[1] Потеря кинетической энергии при смещении газовых потоков разной скорости равняется:

$$g\frac{w_1^2}{2} + (1-g)\frac{w_2^2}{2} - \frac{w^2}{2}.$$

Поршневые двигатели внутреннего сгорания применяются в авиации, автотранспорте, водном, а в последнее время и в железнодорожном транспорте, а также используются в стационарных энергетических установках небольшой мощности.

Различие требований, которые предъявляются к двигателям внутреннего сгорания в зависимости от их назначения, привели к созданию самых разнообразных типов этих двигателей. Однако с термодинамической точки зрения, т. е. по характеру используемых в этих двигателях рабочих циклов, все они могут быть подразделены на следующие три класса:

а) двигатели, использующие цикл с подводом тепла при постоянном объеме (при $V=\mathrm{const}$);

б) двигатели, использующие цикл с подводом тепла при постоянном давлении (при $p=\mathrm{const}$);

в) двигатели, использующие так называемый смешанный цикл с подводом тепла как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении.

11-2. ЦИКЛ С ПОДВОДОМ ТЕПЛА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

В двигателях, работающих по циклу с подводом тепла при $V=\mathrm{const}$, применяется жидкое или газообразное (бензин, керосин, генераторный и светильный газ и т. д.) топливо.

Первые попытки создания двигателя внутреннего сгорания относятся к концу XVIII и первой половине XIX вв.

В 1876 г. немецким изобретателем Отто был построен первый газовый двигатель, в котором производилось сжатие газовой смеси с последующим мгновенным сгоранием ее.

В 80-х годах прошлого столетия появились двигатели, работающие на жидком топливе, — сначала бензиновые, а затем керосиновые. Первый бензиновый двигатель с карбюратором был разработан и построен моряком русского флота О. С. Костовичем в 1879 г.

Прежде чем приступить к анализу цикла с подводом тепла при $V=\mathrm{const}$, необходимо хотя бы в общих чертах ознакомиться с принципом действия двигателей, использующих этот цикл. Это наиболее просто сделать на примере так называемого четырехтактного двигателя, схема и индикаторная диаграмма которого изображены на рис. 11-1. При ходе поршня вправо (1-й такт) в цилиндр двигателя через всасывающий клапан[1] *1* засасывается рабочая смесь, представляющая собой с воздухом смесь либо горючего газа, либо паров и мельчайших капелек жидкого топлива. Процесс всасывания на индикаторной диаграмме изображается индикаторной линией *OA*.

При ходе поршня влево при закрытых всасывающем и выхлопном клапанах (2-й такт) происходит сжатие рабочей смеси, изображающееся на индикаторной диаграмме линией *AB*.

В тот момент, когда поршень достигает крайнего левого положения, рабочая смесь воспламеняется от электрической искры. Быстрое нарастание давления вследствие сгорания смеси при весьма малом смещении поршня характеризуется линией *BC*.

Следующее за этим расширение продуктов сгорания, сопровождающееся движением поршня вправо, называется рабочим ходом (3-й такт), поскольку при этом, собственно, и производится полезная работа. На индикаторной диаграмме этому процессу соответствует линия *CD*.

Когда поршень приходит в крайнее правое положение, открывается выхлопной клапан *2* и вследствие вытекания газов в атмосферу давле-

---

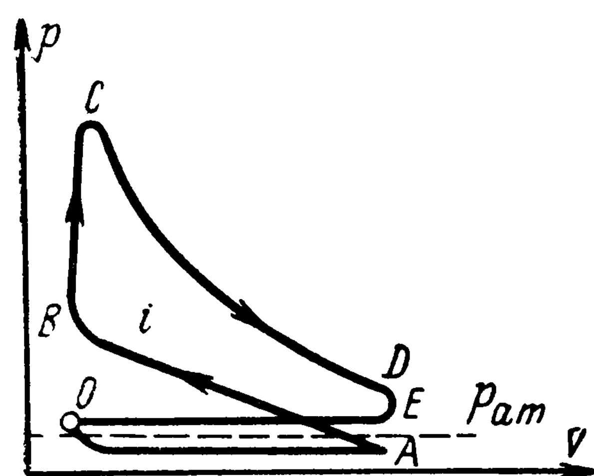
[1] В двигателях внутреннего сгорания клапаны открываются принудительно при помощи специального механизма.

ние в цилиндре резко падает (отрезок DE индикаторной диаграммы). 4-й такт происходит при открытом выхлопном клапане и представляет собой выталкивание или выхлоп оставшихся в цилиндре газов, имеющих давление, лишь незначительно превышающее атмосферное; 4-й такт изображается индикаторной линией EO.

За процессом выхлопа вновь начинается процесс всасывания, в результате чего и осуществляется непрерывная работа двигателя.

Рассмотрим теперь теоретический цикл этого двигателя.

Индикаторные линии всасывания и выхлопа, как уже указывалось в гл. 10, не изображают действительных процессов изменения состояния рабочего тела и в термодинамическом цикле не рассматриваются. Это станет вполне понятным, если учесть, что в идеальном случае как всасывание, так и выхлоп в двигателе происходят при одинаковом (атмосферном) давлении и поэтому работа каждого из этих процессов одинакова по величине и противоположна по знаку, вследствие чего суммарное значение работы обоих процессов равно нулю.



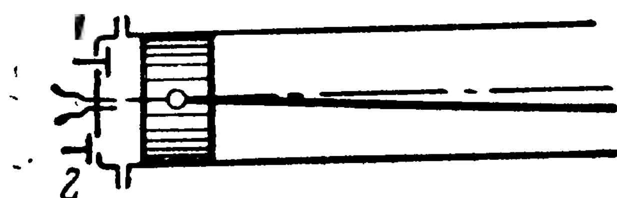


Рис. 11-1.

Действительные процессы сжатия и расширения рабочего тела, характеризующиеся наличием потерь и теплообменом со стенками цилиндра, при построении теоретического цикла двигателя условно заменяются обратимыми адиабатами. Процесс сгорания, в результате которого рабочая смесь превращается, вообще говоря, в новое вещество — продукты сгорания, рассматривается как обратимый подвод тепла к неизменному рабочему телу. Кроме того, считается, что сгорание происходит мгновенно, т. е. принимается, что подвод всего количества тепла осуществляется при неподвижном поршне, а следовательно, при постоянном объеме. Отсюда получил свое название и весь цикл.

Процесс падения давления в цилиндре вследствие выхлопа продуктов сгорания в атмосферу (отрезок DE индикаторной диаграммы) условно заменяется эквивалентным изохорическим процессом *4 1* (рис. 11-2).

Основанием для такой замены является равенство нулю полезной работы при выхлопе, вследствие чего суммарная внутренняя энергия рабочего тела и окружающей среды $U+U'$ не меняется, т. е. $U_4+U'_4=$ $=U_1+U'_1$. Но приращение внутренней энергии окружающей среды $U'_1-U'_4$ представляет собой в рассматриваемых условиях количество полученного ею тепла Q_{41}, причем вследствие постоянства $U+U'$, $Q_{41}=U_4-U_1$, откуда и вытекает эквивалентность процессов выхлопа и изохорического охлаждения рабочего тела.

В соответствии со сказанным выше цикл с подводом тепла при $V=\text{const}$ (при условии, что он осуществляется 1 *кг* рабочего тела) изображается в $p-v$ и $T-s$ диаграммах, как указано на рис. 11-2 и 11-3.

Здесь *1 2* — адиабатическое сжатие рабочего тела;
2 3 — изохорический подвод тепла;
3 4 — адиабатическое расширение рабочего тела;
4 1 — условный изохорический процесс отвода тепла, эквивалентный выхлопу отработавшего газа.

Отношение удельных объемов $v_1:v_2$, весьма существенное для характеристики цикла, обозначается буквой ε и называется **степенью сжатия**.

Отношение давлений $p_3:p_2$ обозначается буквой λ и называется **степенью повышения давления**.

Цикл с подводом тепла при $V=\text{const}$ однозначно определяется заданием начального состояния рабочего тела, свойства которого предполагаются известными в точке *1*, а также значениями степени сжатия ε и степени повышения давления λ.

Если рабочим телом в двигателе является идеальный газ, теплоемкость c_v которого считается постоянной, то параметры рабочего тела во всех характерных точках цикла (в точках *1*, *2*, *3* и *4*) будут равны:

в точке *2*

$$v_2=\frac{v_1}{\varepsilon};\quad p_2=p_1\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k=p_1\varepsilon^k;$$

$$T_2=T_1\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}=T_1\varepsilon^{k-1};$$

в точке *3*

$$v_3=v_2=\frac{v_1}{\varepsilon};\quad p_3=p_2\lambda=p_1\varepsilon^k\lambda;$$

$$T_3=T_2\lambda=T_1\varepsilon^{k-1}\lambda;$$

в точке *4*

$$v_4=v_1;\quad p_4=p_3\left(\frac{v_3}{v_4}\right)^k=p_3\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^k=\frac{p_3}{\varepsilon^k}=p_1\lambda;$$

$$T_4=T_3\left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1}=\frac{T_3}{\varepsilon^{k-1}}=T_1\lambda. \qquad (11\text{-}1)$$

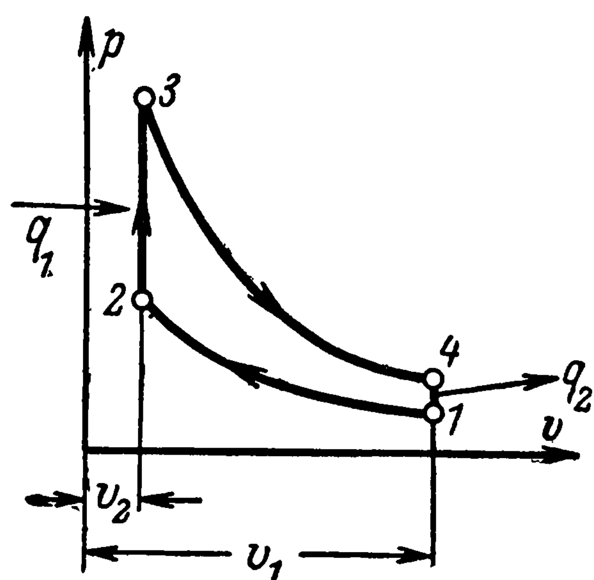


Рис. 11-2.

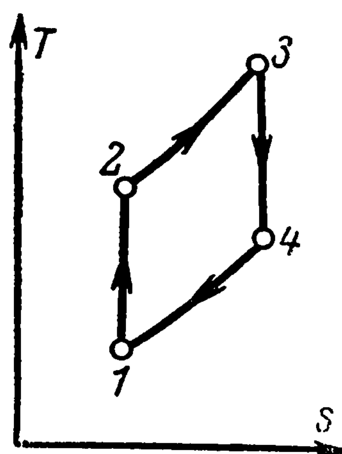


Рис. 11-3.

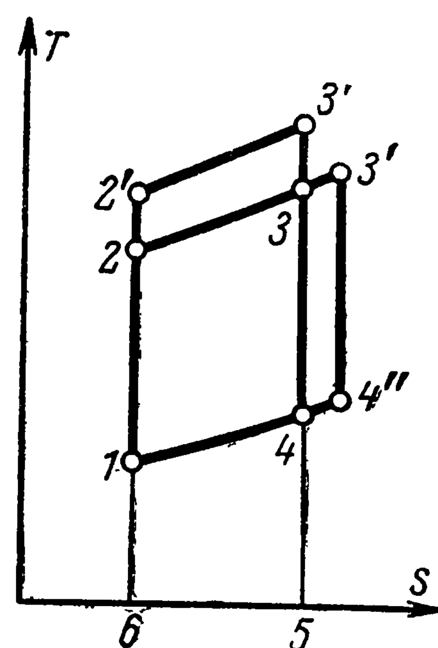


Рис. 11-4.

Рассматривая p—v и T—s диаграммы цикла, видим, что давление p_3 и температура t_3 — наивысшие давление и температура в цикле.

Термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ вычисляется по общей формуле (3-3):

$$\eta_t=1-\frac{q_2}{q_1},$$

где q_1 и q_2 представляют собой количество тепла, подводимого и отводимого в цикле на 1 *кг* рабочего тела.

Подвод и отвод тепла в рассматриваемом цикле происходят при постоянном объеме, и поэтому q_1 и q_2 равны изменению внутренней энергии в процессах *2 3* и *4 1*.

Если теплоемкость газа c_v не зависит от температуры, то q_1 и q_2 равны:

$$q_1=c_v(T_3-T_2);$$
$$q_2=c_v(T_4-T_1).$$

Следовательно,

$$\eta_t = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Подставив сюда из уравнения (11-1) значения температур, находим:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \qquad (11\text{-}2)$$

Из уравнения (11-2) видно, что термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ тем больше, чем больше спепень сжатия ε.

От степени повышения давления λ термический к. п. д. не зависит. С увеличением показателя адиабаты k рабочего тела термический к. п. д. при той же степени сжатия увеличивается.

В цикле с подводом тепла при $V=\text{const}$ отношение температур в точках обеих изохор, лежащих на одной и той же адиабате (т. е. при одинаковых s), имеет вследствие одинаковости c_v постоянное значение, равное, как это видно из уравнений (11-1), ε^{k-1}, т. е.

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \varepsilon^{k-1}.$$

Это значение будет иметь и отношение средних температур подвода и отвода тепла. Поэтому термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ может быть изображен еще следующим образом:

$$\eta_t = 1 - \frac{T^{\text{ср}}_{\text{отв}}}{T^{\text{ср}}_{\text{подв}}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \qquad (11\text{-}3)$$

Последнее выражение для η_t может быть получено также непосредственно из уравнения (11-2), если заменить в нем ε^{k-1} отношением T_2/T_1.

Уравнение (11-3) вполне объясняет, почему η_t увеличивается с ростом степени сжатия ε и не зависит от степени повышения давления λ. С возрастанием степени сжатия отношение температур T_2/T_1, а следовательно, и средних температур подвода и отвода тепла увеличивается и соответственно этому повышается термический к. п. д. цикла.

Увеличение степени повышения давления λ при неизменном ε не изменяет отношения средних температур подвода и отвода тепла и поэтому не приводит к изменению термического к. п. д. цикла.

Указанная зависимость η_t от ε наглядно иллюстрируется T—s диаграммой цикла (рис. 11-4).

Цикл *1 2′ 3′ 4 1*, в котором степень сжатия больше, чем в цикле *1 2 3 4 1*, а λ та же самая, имеет больший термический к. п. д.; цикл *1 2 3″ 4″* с большей степенью повышения давления, но с той же самой степенью сжатия, т. е. с тем же отношением температур, имеет такой же к. п. д., как и цикл *1 2 3 4 1*.

Таким образом, термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ не зависит от меняющейся с λ «ширины» цикла на диаграмме T—s, т. е. от интервала энтропий, в которых осуществляется цикл, или, что то же самое, от максимальной (при заданных t_1 и t_2) температуры в цикле, и для заданного рабочего тела определяется исключительно величиной степени сжатия.

Уместно отметить здесь, что этот вывод, являющийся следствием равенства теплоемкостей рабочего тела в процессах подвода и отвода тепла, имеет силу для любого цикла, у которого подвод и отвод тепла производятся по линиям с одинаковой теплоемкостью.

Термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ может быть выражен также через отношение площадей на диаграмме $T—s$, эквивалентных работе l' за цикл и подведенному теплу q_1:

$$\eta_t=\frac{l'}{q_1}=\frac{\text{пл. } 12341}{\text{пл. } 62356}.$$

Зависимость η_t от ε при $k=1{,}3$ изображена графически на рис. 11-5. На чертеже видно, что при малых значениях степени сжатия увеличение η_t вызывает весьма существенное увеличение η_t, тогда как при больших значениях ε (порядка 7 и более) возрастание η_t при увеличении ε оказывается незначительным.

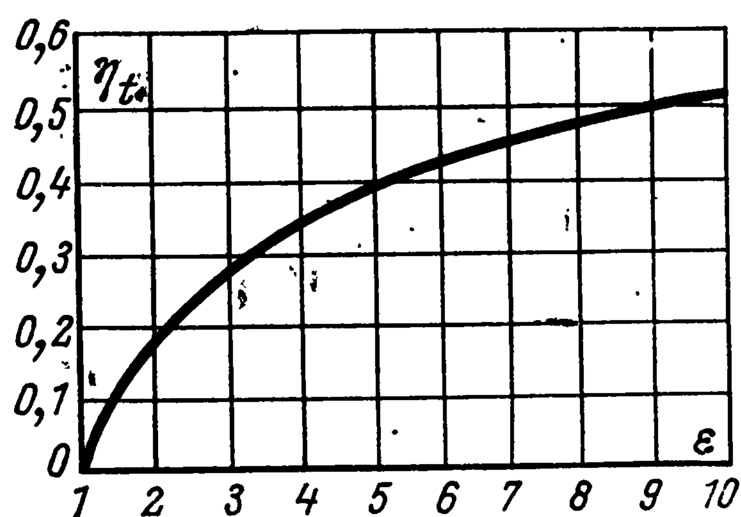


Рис. 11-5.

Совершенствование двигателей внутреннего сгорания происходило как раз в направлении увеличения степени сжатия с целью повышения термического к. п. д. цикла. Если в начале 80-х годов прошлого столетия p_2 в конце сжатия составляло всего 2—2,5 *бар*, то в настоящее время оно достигает уже 6—12 *бар*, а степень сжатия — соответственно 5—7 (в карбюраторных двигателях) и 6—9 (в газовых двигателях).

Практически повышение степени сжатия в двигателях, работающих по циклу с подводом тепла при $V=\text{const}$, ограничивается температурой самовоспламенения сжимаемой в цилиндре рабочей смеси с детонационной стойкостью топлива. Повышение температуры рабочей смеси, вызываемое адиабатическим сжатием, и нагревание от стенок цилиндра и остаточных газов при высоких степенях сжатия ε могут привести к самовоспламенению смеси еще в процессе сжатия. Следствием этого будет возникновение большого усилия на поршень, что может привести к поломке двигателя.

Высокие давление и температура рабочей смеси, достигаемые при больших степенях сжатия, приводят также к образованию в цилиндре двигателя таких условий, когда скорость сгорания сильно возрастает, а процесс сгорания приближается к взрыву. Это явление называется детонацией. Появление детонации, сопровождающееся мгновенным повышением давления, приводит к повреждению отдельных деталей или даже аварии двигателя и резко снижает экономичность двигателя. По этим причинам детонация в двигателях совершенно недопустима.

Возникновение детонации в значительной степени зависит от сорта применяемого топлива. Поэтому для различных топлив степени сжатия имеют различные предельные значения. Для того чтобы сделать возможной работу двигателя с большими степенями сжатия, приходится идти на применение «бедных смесей» с большим избытком воздуха, а в некоторых случаях добавлять к топливу специальные вещества, называемые антидетонаторами (например, тетраэтилсвинец), которые повышают детонационную стойкость топлива.

Теоретическое значение производимой двигателем за один цикл удельной работы цикла зависит от количества подведенного тепла q_1 и равно:

$$l'=\eta_t q_1.$$

Из рассмотрения цикла на $p—v$ диаграмме (рис. 11-2) следует, что полезная работа 1 *кг* рабочего тела в цикле существенно зависит от взаимного расположения кривых, изображающих процессы расширения и сжатия рабочего тела.

При заданной мощности двигателя и заданном весовом количестве рабочего вещества, а следовательно, при определенном значении рабо-

ты, совершаемой 1 *кг* рабочего тела, увеличение средней разности давлений между линиями расширения и сжатия дает возможность уменьшить размеры цилиндра двигателя.

Действительно, если через p_i обозначить среднее значение разности давлений p_{34} и p_{12} на линии расширений и линии сжатия, то работа 1 *кг* рабочего тела составит:

$$l'=p_i(v_1-v_2),$$

где v_1 и v_2 — удельные объемы в начале и конце сжатия. Величину p_i называют **среднним индикаторным давлением**. Среднее индикаторное давление представляет собой условное постоянное давление, под действием которого поршень за один ход совершает работу, равную работе всего теоретического цикла. Общая работа теоретического цикла (т. е. работа, производимая всем количеством рабочего тела, находящимся в цилиндре) окажется при этом равной:

$$L'=Gl'=p_i(V_1-V_2).$$

Разность объемов V_1-V_2 представляет собой объем, описываемый поршнем в цилиндре двигателя, т. е. рабочий объем цилиндра

$$V_{\text{р}}=\frac{\pi}{4}D^2h,$$

где D — диаметр цилиндра, а h — ход поршня. Таким образом, $L=p_iV_{\text{р}}$. Отсюда видно, что рабочий объем цилиндра при заданной величине работы L' двигателя обратно пропорционален **среднему индикаторному давлению цикла** p_i.

Для данного цикла среднее индикаторное давление может быть подсчитано по формуле

$$p_i=\frac{L'}{V_{\text{р}}}=\frac{l'}{v_1-v_2}.$$

С другой стороны, удельная теоретическая работа рассматриваемого цикла равна разности работ расширения и сжатия:

$$l'=\frac{1}{k-1}(p_3v_3-p_4v_4)-\frac{1}{k-1}(p_2v_2-p_1v_1).$$

Имея в виду, что $v_3=v_2$, а $v_4=v_1$, при помощи уравнений (11-1) находим отсюда:

$$\left.\begin{aligned} l'&=(v_1-v_2)\,p_1\varepsilon\frac{\varepsilon^{k-1}-1}{\varepsilon-1}\,\frac{\lambda-1}{k-1};\\ p_i&=p_1\varepsilon\frac{\varepsilon^{k-1}-1}{\varepsilon-1}\,\frac{\lambda-1}{k-1}.\end{aligned}\right\} \qquad (11\text{-}4)$$

Из последнего выражения следует, что среднее индикаторное давление цикла возрастает с увеличением ε, λ и p_1. Так как среднее индикаторное давление, а следовательно, и мощность двигателя при заданном объеме рабочего цилиндра будут тем выше, чем больше внешнее давление p_1, то для повышения мощности поршневых двигателей (например, в авиационных двигателях) применяют вместо всасывания наддув воздуха, т. е. подачу его под давлением, бо́льшим атмосферного. Кроме того, увеличение разности между средним давлением расширения и средним давлением сжатия рабочего тела приводит к повышению эффективного к. п. д. двигателя, вызываемому снижением доли полезной работы цикла, расходуемой на механические потери. Последнее становится ясным из сопоставления полезной работы цикла, возрастающей с увеличением этой разности давлений, и механических потерь в двигателе, остающихся в первом приближении постоянными.

11-3. ЦИКЛ С ПОДВОДОМ ТЕПЛА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Создание двигателя со сгоранием топлива при постоянном давлении относится к 1892—1898 гг. и связано с именем Р. Дизеля.

Опыты, проведенные с первым двигателем этого типа в 1897 г., показали его несомненные преимущества по сравнению с уже имевшимися двигателями со сгоранием при постоянном объеме; эффективный к. п. д. получился равным 0,25 против 0,15 для керосиновых двигателей со сгоранием при $V=\text{const}$.

Первый русский двигатель со сгоранием тяжелого топлива при $p=\text{const}$ был построен в 1899 г. на заводе «Русский дизель».

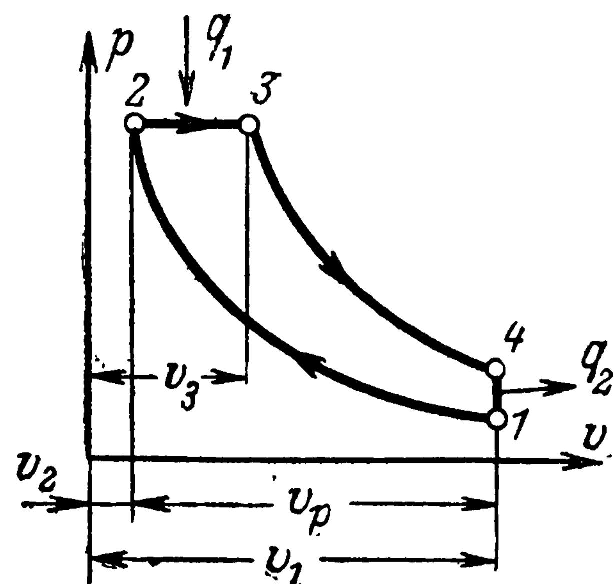


Рис. 11-6.

Рассмотрим принцип работы двигателя со сгоранием топлива при $p=\text{const}$ и теоретический цикл этого двигателя.

Характерными для двигателя с изобарическим сгоранием топлива являются раздельный ввод в цилиндр воздуха и топлива и сжатие в цилиндре не горючей смеси (как это имеет место в двигателе с изохорическим сгоранием), а только воздуха, что позволяет работать с большими степенями сжатия.

В цилиндр двигателя засасывается чистый воздух при постоянном давлении, близком к атмосферному. После окончания процесса всасывающие клапаны закрываются и воздух адиабатически сжимается под действием поршня. На p—v диаграмме (рис. 11-6) процесс сжатия воздуха изображен адиабатой *12*. В конце сжатия (в состоянии, соответствующем точке *2*) давление воздуха достигает 30—40 *бар*, а температура 600—800° С. После этого в цилиндр вводится через форсунку мелкораспыленное жидкое топливо. Для двигателей с изобарическим сгоранием топливом служат газойль, соляровое масло или так называемое моторное топливо (смесь солярового масла с мазутом). В последнее время в качестве топлива для стационарных двигателей применяются различные сорта мазута, носящие общее название тяжелого моторного топлива, а также парафиновое масло. Распыление топлива осуществляется сжатым воздухом при давлении 50—60 *бар*, подаваемым от специального компрессора. Топливо, попадая в среду сжатого горячего воздуха, воспламеняется и сгорает по мере его ввода при постоянном давлении, выделяя на 1 *кг* рабочего тела количество тепла q_1. На p—v диаграмме этот процесс изображается отрезком изобары *23*. В состоянии, соответствующем точке *3*, горение топлива прекращается, а образовавшиеся горячие газы начинают адабатически расширяться (вдоль адиабаты *34*).

По окончании процесса расширения открывается выхлопной клапан и продукты сгорания удаляются в атмосферу; как было показано в § 1-2, этот процесс условно изображается на диаграмме изохорой *41*. В течение процесса *41* теплоприемнику (атмосфере) отдается тепло q_2.

Отношение объемов $v_1 : v_2$, так же как и в цикле с подводом тепла при $V=\text{const}$, называется степенью сжатия и обозначается через ε. Отношение объемов $v_3 : v_2$ называется **степенью предварительного расширения** и обозначается через ρ.

На рис. 11-7 цикл с подводом тепла при $p=\text{const}$ изображен на T—s диаграмме.

Параметры рабочего тела в точках *2, 3* и *4* могут быть легко вычислены, если известны уравнение состояния для рабочего тела и уравнение адиабаты. В случае идеального газа с постоянной теплоемкостью эти параметры определяются следующими зависимостями:

в точке 2

$$v = \frac{v_1}{\varepsilon};\quad p_2 = p_1\varepsilon^k;\quad T_2 = T_1\varepsilon^{k-1};$$

в точке 3

$$v_3 = v_2\rho = v_1\frac{\rho}{\varepsilon};\quad p_3 = p_2 = p_1\varepsilon^k;$$
$$T_3 = T_2\rho = T_1\rho\varepsilon^{k-1};\qquad (11\text{-}5)$$

в точке 4

$$v_4 = v_1;\quad p_4 = p_3\left(\frac{v_3}{v_4}\right)^k = p_1\rho^k;$$
$$T_4 = T_1\frac{p_4}{p_1} = T_1\rho^k.$$

Как видно на p—v и T—s диаграммах (рис. 11-6 и 11-7), давление $p_2=p_3$ является максимальным давлением, а температура T_3 — максимальной температурой цикла.

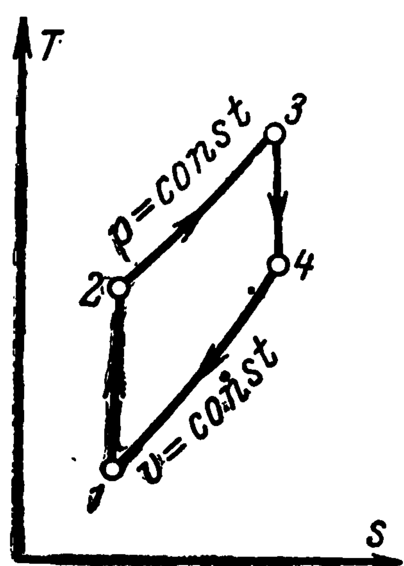


Рис. 11-7.

Температура воздуха в конце адиабатического сжатия T_2 должна быть выше температуры самовоспламенения топлива $T_в$. Соответственно этому степень сжатия в цикле с изобарическим подводом тепла (для обеспечения воспламенения топлива, вводимого в цилиндр холодного двигателя) должна удовлетворять условию $\varepsilon^{k-1} > T_в/T_1$.

Обычно в двигателях рассматриваемого типа степень сжатия ε достигает 13—18. Дальнейшее повышение степени сжатия нецелесообразно, так как при этом увеличиваются максимальное давление и потери работы на преодоление сопротивлений, вследствие чего механический к. п. д., а соответственно и эффективный к. п. д. двигателя уменьшаются. Оптимальная степень сжатия определяется условием максимума η_e.

Количества тепла q_1, подведенного к рабочему телу (газу) в процессе *2 3*, и тепла q_2, отведенного от него в процессе *4 1*, соответственно равны:

$$q_1 = c_p(T_3 - T_2) = c_pT_1\varepsilon^{k-1}(\rho - 1);$$
$$q_2 = c_v(T_4 - T_1) = c_vT_1(\rho^k - 1).\qquad (11\text{-}6)$$

Подставив значения q_1 и q_2 в формулу для термического к. п. д. цикла, получим:

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_vT_1(\rho^k - 1)}{c_pT_1\varepsilon^{k-1}(\rho - 1)}$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{\rho^k - 1}{k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1)}.\qquad (11\text{-}7)$$

Формула (11-7) показывает, что термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $p=\text{const}$ увеличивается с возрастанием степени сжатия ε и уменьшается с возрастанием степени предварительного расширения ρ.

Зависимость термического к. п. д. цикла с подводом тепла при $p=\text{const}$ от степени сжатия и степени предварительного расширения (в предположении, что $k=1{,}35$) показана на рис. 11-8.

Увеличение термического к. п. д. с повышением степени сжатия объясняется возрастанием средней температуры подвода тепла в цикле и соответственно уменьшением отношения $T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$.

Это ясно видно из рассмотрения цикла *12'3'41* (рис. 11-9), имеющего большую степень сжатия, чем цикл *12341*, и одинаковую с ним степень предварительного расширения:

$$\beta' = \frac{p_{2'}}{p_1} > \frac{p_2}{p_1} = \beta; \quad \rho' = \frac{v_{3'}}{v_{2'}} = \frac{v_3}{v_2}.$$

В цикле *12'3'41* $T^{ср}_{подв}$ больше, чем в цикле *12341*, а $T^{ср}_{отв}$ одинаковы, поэтому $\eta_{t,\ 12'3'41} > \eta_{t,\ 12341}$.

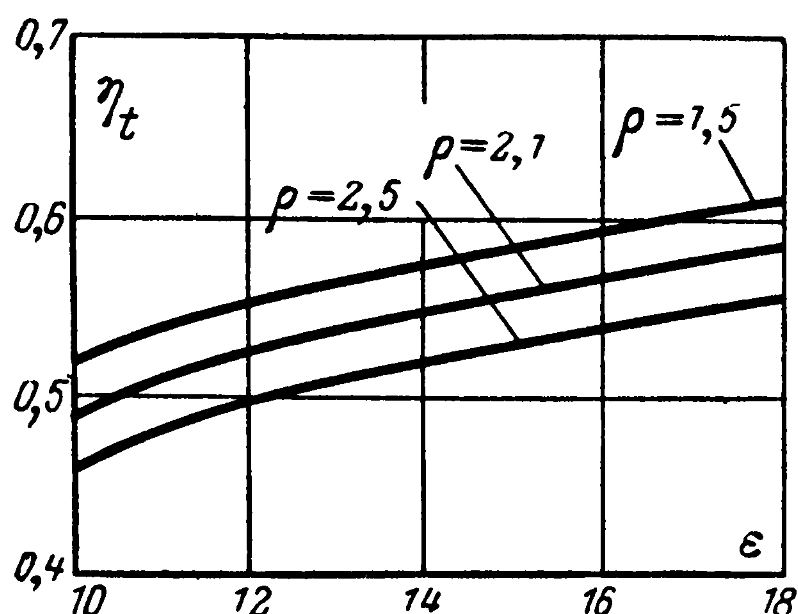


Рис. 11-8.

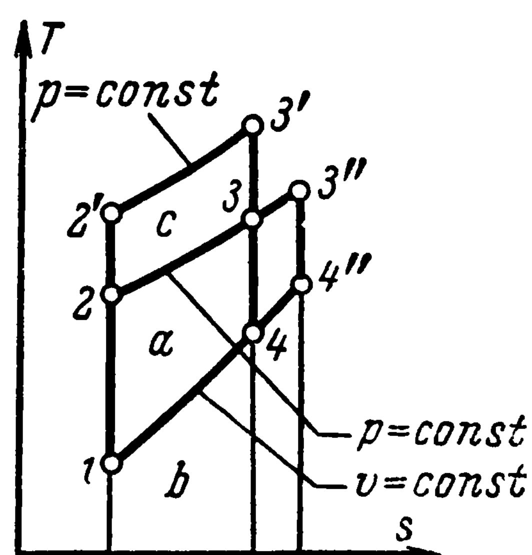


Рис. 11-9.

Уменьшение термического к. п. д. при переходе от цикла *12341* к циклу *123''4''1*, имеющему при том же ε большее ρ, связано с увеличением отношения средних температур отвода и подвода тепла $T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$. Действительно, $\frac{T_{4''}}{T_{3''}} = \frac{\rho''^{k-1}}{\varepsilon^{k-1}}$ больше $\frac{T_4}{T_3} = \frac{\rho^{k-1}}{\varepsilon^{k-1}}$ и, следовательно, отношение $T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$ в цикле *123''41* больше, чем в цикле *12341*, а термический к. п. д., равный $1 - \frac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}}$, соответственно меньше.

Теоретическая полезная работа l', которую производит 1 *кг* рабочего тела за один цикл, может быть определена двумя способами: по количеству превращенного в работу тепла или как разность работ расширения и сжатия.

В первом случае

$$l' = q_1 - q_2 = [c_p T_1 \varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - c_v T_1 (\rho^k - 1)] = c_v T_1 [k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1)],$$

но для идеального газа

$$c_v = \frac{R}{(k-1)}.$$

Следовательно,

$$\left.\begin{aligned} l' &= \frac{RT_1}{k-1}[k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1)] = \frac{p_1 v_1}{k-1}[k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1)] = \\ &= \frac{p_1 (v_1 - v_2)\,\varepsilon}{(k-1)(\varepsilon - 1)}[k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1)]. \end{aligned}\right\} \quad (11\text{-}8)$$

Во втором случае

$$l' = l_{расш} - l_{сж} = p_2 (v_3 - v_2) + \frac{1}{k-1}(p_3 v_3 - p_4 v_4) - \frac{1}{k-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Подставив сюда из уравнений (11-5) значения p_2, p_3 и p_4, v_2, v_3 и v_4, после преобразований придем к тому же самому уравнению (11-8).

Среднее индикаторное давление в цикле с подводом тепла при $p=\text{const}$ определяется из равенства

$$p_i = \frac{l'}{v_1 - v_2} = \frac{p_1 \varepsilon}{(k-1)(\varepsilon - 1)} \left[k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1) \right]. \qquad (11\text{-}9)$$

11-4. ЦИКЛ СО СМЕШАННЫМ ПОДВОДОМ ТЕПЛА

Двигатели с изобарическим сгоранием топлива имеют ряд недостатков (наличие компрессора для распыливания топлива, усложняющего конструкцию и снижающего экономичность двигателя, сложное устройство форсунок и т. п.). Поэтому возникли попытки создать двигатель, работающий без компрессора, с использованием в пределах допустимых давлений наивыгоднейшего с термодинамической точки зрения процесса сгорания при постоянном объеме, т. е. сочетать циклы с подводом тепла при $V=\text{const}$ и при $p=\text{const}$.

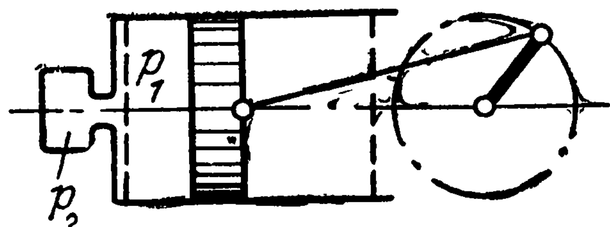


Рис. 11-10.

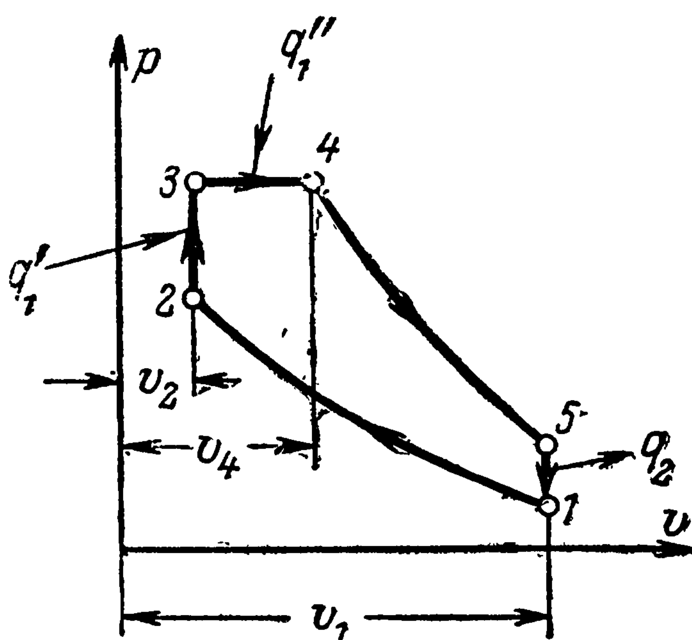


Рис. 11-11.

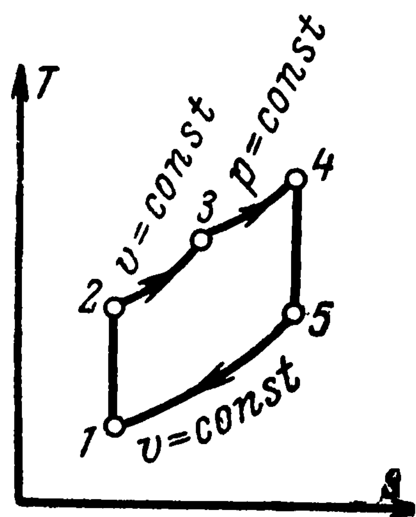


Рис. 11-12.

В 1904 г. русскому инженеру Г. В. Тринклеру был выдан патент на бескомпрессорный двигатель высокого давления, работающий по циклу со смешанным подводом тепла.

Все современные двигатели с самовоспламенением работают по смешанному циклу. В одних из этих двигателей распыливание топлива происходит в специальной камере (так называемой предкамере), которая находится в верхней части цилиндра двигателя и соединена с рабочим объемом цилиндра одним или несколькими узкими каналами (рис. 11-10). Сжатие воздуха осуществляется, так же как и в компрессорных двигателях, до высоких степеней сжатия, обеспечивающих самовоспламенение топлива.

Во время сжатия воздуха давление p_1 в цилиндре возрастает быстрее, чем давление p_2 в предкамере, соединенной с цилиндром узким каналом; за счет разности давлений возникает поток воздуха из цилиндра в предкамеру, который используется для распыливания впрыскиваемого в предкамеру жидкого топлива.

С момента первой вспышки в предкамере устанавливается давление, большее, чем в цилиндре двигателя. Процесс горения части топлива в предкамере изображается на $p—v$ диаграмме (рис. 11-11) изохорическим процессом *23* с подводом тепла q'_1.

Вследствие быстрого возрастания давления в предкамере направление потока меняется и смесь горячих продуктов сгорания, воздуха и несгоревших в предкамере паров топлива, имеющая температуру 1 500—1 800° С, устремляется из предкамеры в цилиндр. Это истечение происходит с большой скоростью и сопровождается сильным вихреобразова-

нием, что обеспечивает хорошее перемешивание топлива с воздухом. При этом образуется однородная смесь, сгорающая в цилиндре при постоянном давлении.

Процесс сгорания топлива в самом цилиндре теоретически изображается изобарой *34* с поводом тепла q''_1. По прекращении сгорания происходит адиабатическое расширение продуктов сгорания (процесс *45*) и выход отработанных газов в атмосферу (процесс *51*).

В бескомпрессорных двигателях другого типа, работающих по смешанному циклу, распыливание жидкого топлива производится при помощи механических форсунок; подача топлива к форсункам осуществляется насосом при высоких давлениях, достигающих 300—400 *бар*.

Таким образом, теоретический цикл двигателя со смешанным подводом тепла имеет форму *123451* и состоит из следующих процессов:

12 — адиабатическое сжатие рабочего тела;

23 — изохорический подвод тепла;

34 — изобарический подвод тепла;

45 — адиабатическое расширение рабочего тела;

51 — изохорический отвод тепла.

Параметры газа в точках *2, 3, 4* и *5* могут быть легко определены в предположении, что рабочее тело — идеальный газ, теплоемкость которого не зависит от температуры:

$$\left.\begin{aligned} & v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon};\; p_2 = p_1\varepsilon^k;\; T_2 = T_1\varepsilon^{k-1}; \\ & v_3 = v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon};\; p_3 = p_1\varepsilon^k\lambda; \\ & T_3 = T_1\varepsilon^{k-1}\lambda; \\ & v_4 = \frac{v_1\rho}{\varepsilon};\; p_4 = p_3 = p_1\varepsilon^k\lambda; \\ & T_4 = T_1\varepsilon^{k-1}\lambda\rho; \\ & v_5 = v_1;\; p_5 = p_1\rho^k\lambda;\; T_5 = T_1\rho^k\lambda. \end{aligned}\right\} \qquad (11\text{-}10)$$

В этих формулах, как и ранее, $\varepsilon = v_1/v_2$ — степень сжатия; $\lambda = p_3/p_2$ — степень повышения давления; $\rho = v_4/v_3$ — степень предварительного расширения.

Количества подводимого и отводимого в цикле тепла соответственно равны:

$$q_1 = c_v(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3) = c_vT_1\varepsilon^{k-1}[(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)];$$
$$q_2 = c_v(T_5 - T_1) = c_vT_1(\lambda\rho^k - 1).$$

В смешанном цикле давление $p_3 = p_4$ и температура T_4 являются максимальными. На рис. 11-12 смешанный цикл изображен в координатах T—s.

Термический к. п. д. смешанного цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{\lambda\rho^k - 1}{\varepsilon^{k-1}[(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)]}. \qquad (11\text{-}11)$$

Из формулы следует, что термический к. п. д. смешанного цикла, как и термический к. п. д. циклов с изохорическим и изобарическим подводами тепла, возрастает с увеличением степени сжатия ε и, кроме того, зависит от λ и ρ. При $\lambda = 1$ смешанный цикл обращается в цикл с изобарическим подводом тепла, а при $\rho = 1$ — в цикл с изохорическим подводом тепла; при этом уравнение (11-11) переходит соответственно в уравнение (11-7) или (11-2).

Теоретическая полезная работа, получаемая в результате смешанного цикла,

$$l' = \frac{(v_1 - v_2)\,p_1}{(\varepsilon - 1)(k - 1)} \left[\lambda(\rho - 1)(k - 1) + \lambda\rho\left(1 - \frac{1}{\delta^{k-1}}\right) - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\right)\right], \tag{11-12}$$

где $\delta = \varepsilon/\rho$ — степень адиабатического расширения.

Среднее индикаторное давление равно:

$$p_i = \frac{p_1}{(\varepsilon - 1)(k - 1)} \left[\lambda(\rho - 1)(k - 1) + \lambda\rho\left(1 - \frac{1}{\delta^{k-1}}\right) - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\right)\right]. \tag{11-13}$$

11-5. СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Циклы с подводом тепла при p=const и V=const являются четырехпроцессными, поэтому при анализе их необходимо в соответствии с гл. 9 задавать два каких-либо дополнительных условия, однозначно определяющих циклы. При совместном рассмотрении этих циклов и смешанного цикла для последнего должно быть добавлено еще одно условие.

Для сравнительного анализа эффективности различных типов поршневых двигателей внутреннего сгорания можно ограничиться сопоставлением термических к. п. д. циклов этих двигателей, поскольку эффективный к. п. д. двигателя меняется при переходе от одного двигателя к другому примерно так же, как η_t.

Ясно, что цикл с подводом тепла при V=const является при той же самой степени сжатия термодинамически наиболее выгодным, так как начальная работоспособность выделяющегося при сгорании топлива тепла будет в этом случае, как уже указывалось ранее, наибольшей, т. е. $\eta_{t,V} > \eta_{t,\text{см}} > \eta_{t,p}$.

Это также непосредственно видно на рис. 11-13.

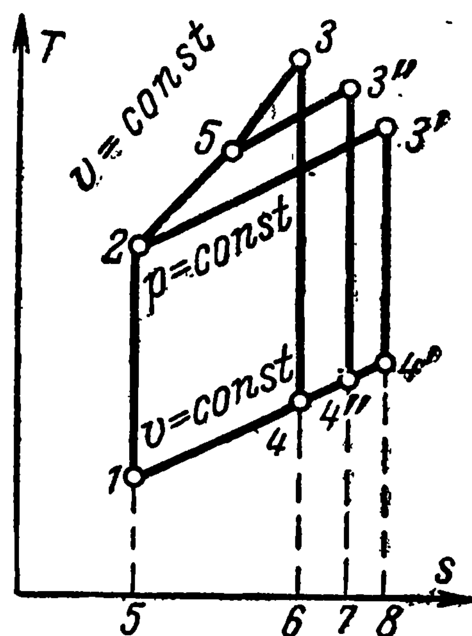


Рис. 11-13.

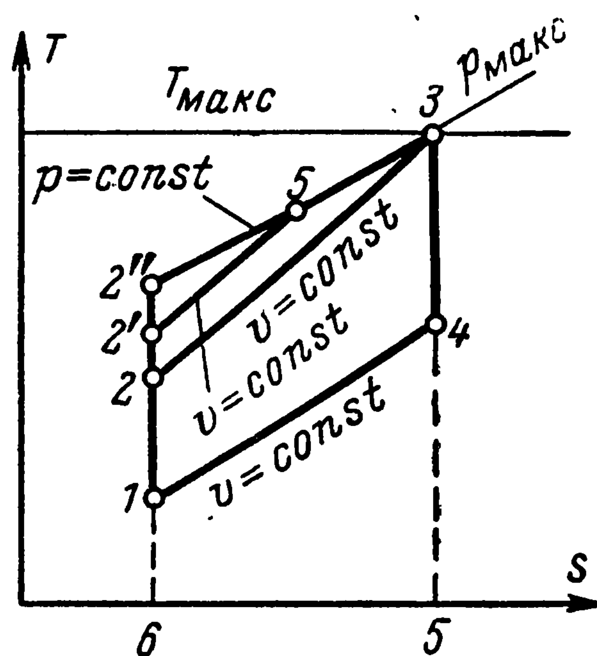


Рис. 11-14.

Сравнение циклов при одинаковых степенях сжатия не соответствует действительным условиям работы двигателей, поскольку отличительной особенностью двигателя с подводом тепла при p=const как раз является возможность использования бóльших степеней сжатия, чем в двигателе с подводом тепла при V=const.

Наиболее целесообразно сравнивать циклы поршневых двигателей при одинаковых максимальных давлениях и температурах, так как именно эти условия в действительности определяют конструктивные особенности двигателей, их прочность, надежность в эксплуатации и пр.

При этом для однозначного определения смешанного цикла необходимо, кроме того, задать значение степени сжатия $\varepsilon_{\text{см}}$. Очевидно, что

это значение будет удовлетворять условию $\varepsilon_V < \varepsilon_{см} < \varepsilon_p$, где ε_V и ε_p — степени сжатия соответственно для циклов с подводом тепла при $V = \mathrm{const}$ и $p = \mathrm{const}$.

Эффективный к. п. д. поршневых двигателей внутреннего сгорания

Тип двигателя	Эффективный к. п. д. η_e	Степень сжатия ε
Двигатели, работающие по циклу с подводом тепла при $V=\mathrm{const}$:		
газовые	0,2—0,27	6—9
Карбюраторные:		
а) автотракторные	0,18—0,24	4,2—6,8
б) авиационные	0,25—0,30	
Двигатели, работающие по смешанному циклу (бескомпрессорные):		
стационарные	0,30—0,34	13—18
быстроходные легкие	0,33—0,40	13—18

В этих условиях соотношение между термическим к. п. д. рассматриваемых циклов будет следующее: $\eta_{t,V} < \eta_{t,см} < \eta_{t,p}$, поскольку, как это видно на рис. 11-14, для всех циклов величина q_2, измеряемая площадью *14561*, одинакова, а значения q_1, измеряемые площадями под соответствующими кривыми подвода тепла, различны и удовлетворяют очевидному соотношению $q_{1p} > q_{1см} > q_{1V}$.

Сравнительные данные об эффективности различных типов поршневых двигателей внутреннего сгорания приводятся в табл. 11-1.

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК

12-1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК

Газотурбинные установки отличаются от поршневых двигателей тем, что полезная работа производится в них за счет кинетической энергии движущегося с большой скоростью газа. Рабочим телом в этих установках служат продукты сгорания, образующиеся при сжигании топлива в специальных камерах под давлением, а также воздух и некоторые газы. Поток большой скорости создается путем истечения газа из сопл (направляющих лопаток) турбины. Протекая затем по криволинейным каналам, образуемым насаженными на ротор лопатками, газ приводит во вращение ротор турбины, а через него электрогенератор или какое-либо другое устройство.

Газотурбинные установки обладают по сравнению с поршневыми двигателями рядом технико-экономических преимуществ, именно:

а) меньшим весом и малыми габаритами установки при большей мощности;

б) отсутствием кривошипно-шатунного механизма;

в) равномерностью хода и возможностью непосредственного соединения с потребителями работы — электрическими генераторами, центробежными компрессорами и т. д.;

г) простотой обслуживания.

По сравнению с паросиловыми установками газотурбинные установки выгодно отличаются незначительной потребностью в охлаждающей воде (за исключением установок, работающих по замкнутому процессу) и отсутствием системы водоприготовления.

Весьма эффективно применение газовых турбин для привода воздуходувок на предприятиях, где горючие или нагретые газы являются отходами производства, например на нефтеочистительных заводах, в доменном производстве и т. п.

Большую перспективу газовые турбины имеют как двигатели для локомотивов и судов, где их незначительные габариты и отсутствие потребности в питательной воде при относительно высоких экономических показателях являются особенно ценными. Наиболее широкое распространение получили газовые турбины в качестве составного элемента турбореактивных и турбовинтовых авиационных двигателей.

Создание высокоэффективной газотурбинной установки является одним из важнейших достижений современной науки и техники.

Конструкция первой газовой турбины была разработана инженером-механиком русского флота П. Д. Кузьминским. Построенная им в 1897 г. турбина предназначалась для небольшого катера. В камеру сгорания турбины, работавшую под давлением 10 *бар*, подавалось жидкое топливо — керосин и смесь воздуха с паром. Продукты сгорания в смеси с паром подводились к центральной части радиальной турбины, состоявшей из неподвижного и вращающегося дисков, на которых были укреплены лопатки. Газовая турбина со сгоранием топлива при постоянном объеме была построена В. В. Караводиным в 1906 г.

Широкое распространение газотурбинных установок стало возможным лишь после решения двух основных проблем: создания газового компрессора с высоким к. п. д. (турбокомпрессора) и получения новых жаропрочных сплавов металла, способных длительно работать при температурах 650—750° С и выше.

12-2. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА

Схема простейшей газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном давлении изображена на рис. 12-1.

Компрессор *1* засасывает атмосферный воздух, сжимает его и направляет в камеру сгорания *2*, в которую через форсунку *3* впрыскива-

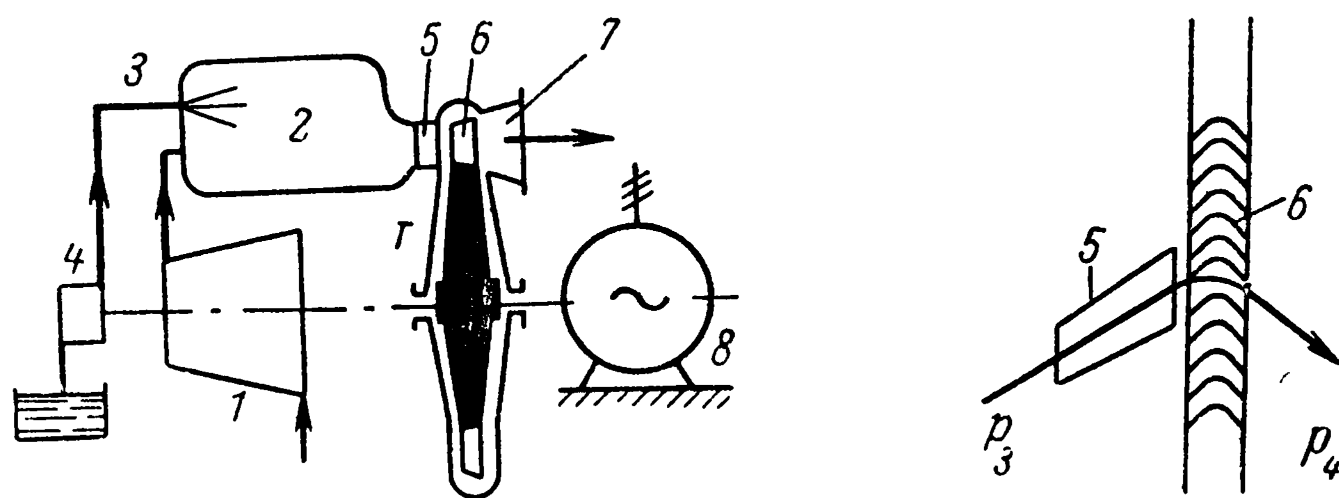


Рис. 12-1.

ется жидкое топливо; подача топлива производится топливным насосом *4*. Часть воздуха в количестве, необходимом для сгорания (с небольшим коэффициентом избытка), подводится непосредственно к форсунке; остальная часть его подмешивается к продуктам сгорания для их охлаждения с понижением температуры на лопатках турбины до 600—800° С.

Газообразные продукты сгорания после расширения в соплах *5* поступают на лопатки *6* газовой турбины *Т*, а затем выбрасываются

в атмосферу через выхлопной патрубок *7*; давление выхлопа при этом равно атмосферному.

В соплах турбины на приращение кинетической энергии потока газа, которая преобразуется далее на лопатках турбины в полезную работу, расходуется, как мы уже знаем из гл. 2 и 7, с одной стороны, внутренняя энергия расширяющегося газа, а с другой стороны, работа проталкивания его, равная разности значений p, v в начале и конце процесса расширения. Поэтому полезная работа 1 *кг* газа, совершаемая в турбине при адиабатическом процессе, будет равна разности энтальпий газа перед турбиной и после нее. Эта работа за вычетом работы, затрачиваемой на собственные нужды при осуществлении цикла, воспринимается потребителем энергии *8*.

Как и в случае поршневых двигателей, при анализе термодинамического цикла газотурбинной установки делаются следующие допущения:

а) предполагается, что сжатие рабочего вещества в компрессоре и его расширение в турбине происходят обратимо (обычно сжатие считают либо адиабатическим, либо изотермическим); б) процесс сгорания топлива заменяется обратимым изобарическим процессом подвода тепла к неизменному рабочему телу; в) условно предполагается, что отработавшее рабочее вещество не выбрасывается в атмосферу, а приводится к первоначальному состоянию путем изобарического охлаждения.

ОБРАТИМЫЙ ЦИКЛ С АДИАБАТИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $p=\text{const}$ и адиабатическим сжатием воздуха в компрессоре изображен на рис. 12-2 и 12-3.

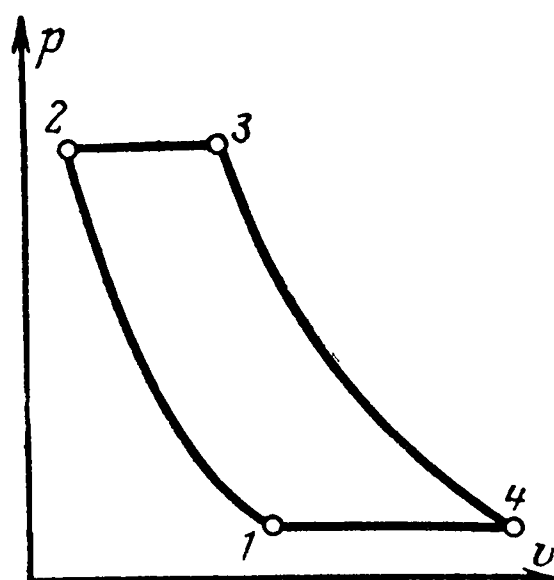


Рис. 12-2.

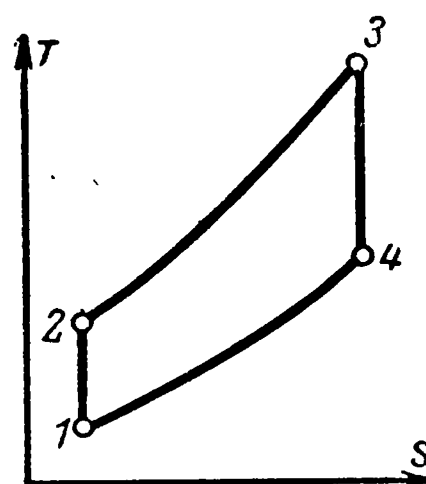


Рис. 12-3.

Количество тепла, подведенного к 1 *кг* рабочего тела в процессе *23* и отведенного от него в процессе *41*, равняется:

$$q_1 = i_3 - i_2;$$
$$q_2 = i_4 - i_1.$$

Полезная работа $l' = q_1 - q_2$ равняется:

$$l' = (i_3 - i_4) - (i_2 - i_1).$$

Термический к. п. д. цикла определяется из общего уравнения:

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1}.$$

Если считать рабочее вещество идеальным газом с постоянной теплоемкостью, то

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2);$$
$$q_2 = c_p (T_4 - T_1)$$

и, следовательно, к. п. д. равняется:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)},$$

но

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3}\,\frac{T_3}{T_2}\,\frac{T_2}{T_1},$$

а

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1}$$

(так как линии *23* и *14* — изобары); поэтому

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \tag{12-1}$$

Отношение $p_2 : p_1$, называемое степенью повышения давления компрессоре, обозначают через β.

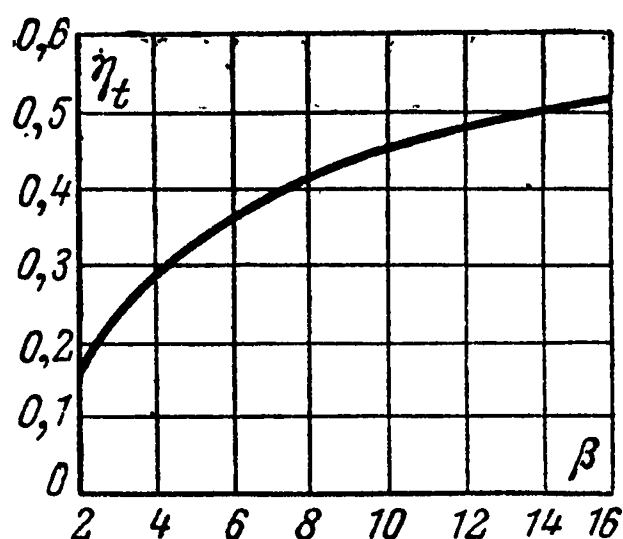


Рис. 12-4.

Степень новышения давления связана со степенью сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$ в случае адиабатического сжатия очевидным соотношением $\beta = \varepsilon^k$.

Отношение предельных, т. е. максимальной и минимальной, абсолютных температур $T_3 : T_1$ обозначают через y; величину y можно назвать степенью повышения температуры в цикле.

При адиабатическом сжатии воздуха в компрессоре

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

так что

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}, \tag{12-2}$$

т. е. термический к. п. д. цикла зависит лишь от степени повышения давления β и не зависит от интервала температур, в котором осуществляется цикл.

Независимость η_t от предельных температур цикла обусловлена, как уже отмечалось в § 11-2, одинаковым значением теплоемкостей в процессах подвода и отвода тепла, равным в рассматриваемом случае c_p. Вследствие этого отношение температур в лежащих на одной и той же изоэнтропе точках линий подвода и отвода тепла, т. е. изобар *23* и

12, будет иметь постоянное значение, равное согласно уравнению адиабаты:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}=\beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Этой же величине будет равно и отношение средней температуры отвода тепла к средней температуре подвода тепла, и поэтому термический к. п. д. цикла будет являться функцией только β.

Зависимость η_t от β для газотурбинного цикла с подводом тепла при $p=\text{const}$ и с показателем адиабаты $k=1{,}35$ представлена на рис. 12-4.

ЭФФЕКТИВНЫЙ К. П. Д. ЦИКЛА С АДИАБАТИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Как мы убедились, термический к. п. д. четырехпроцессного цикла с одинаковыми теплоемкостями по линии подвода и отвода тепла определяется всего одним параметром, тогда как полезная работа (см. гл. 9) в таком цикле должна определяться двумя дополнительными условиями.

Это обстоятельство указывает на целесообразность при осуществлении реальных тепловых двигателей расширять пределы температур в цикле, так как при этом эффективный к. п. д. двигателя возрастает, а термический к. п. д. во всяком случае не уменьшается.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим реальную газотурбинную установку, в которой компрессор и турбина имеют относительные внутренние к. п. д., соответственно равные $\eta_{oi}^{\text{ком}}$ и $\eta_{oi}^{\text{турб}}$, механический к. п. д. турбины есть $\eta_{\text{м}}$. Пусть далее теоретическая работа сжатия в компрессоре равна $l_{\text{сж}}=\Delta i_{\text{к}}$, а теоретическая работа расширения в турбине $l_{\text{расш}}=\Delta i_{\text{т}}$. Тогда действительная работа сжатия будет равна $l_{\text{сж}}/\eta_{oi}^{\text{ком}}$, а действительная работа расширения $l_{\text{расш}}=\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}$.

Действительная полезная работа, которая может быть получена в газотурбинной установке, $l'_{\text{д}}$ равна разности действительных работ расширения и сжатия, т. е.

$$l'_{\text{д}}=l_{\text{расш}}\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}-\frac{l_{\text{сж}}}{\eta_{oi}^{\text{ком}}}.$$

Эффективный к. п. д. газотурбинной установки равняется:

$$\eta_e=\frac{l'_{\text{д}}}{q_{1\text{д}}}. \qquad (12\text{-}3)$$

Теоретический цикл газотурбинной установки с подводом тепла при $p=\text{const}$ и теми же предельными температурами t_1, t_3, что и в действительном цикле, изображается на T—s диаграмме (рис. 12-5) контуром *12341;* действительный цикл имеет контур *12'34'1,* где линия *12'* представляет собой необратимую адиабату сжатия в компрессоре, а линия *34'* — необратимую адиабату расширения в турбине.

Как видно на рис. 12-5, $q_{1\text{д}}$, $l_{\text{расш}}$ и $l_{\text{сж}}$ составляют:

$$\left.\begin{aligned} q_{1\text{д}}&=c_p(T_3-T_{2'});\\ l_{\text{расш}}&=c_p(T_3-T_4);\\ l_{\text{сж}}&=c_p(T_2-T_1). \end{aligned}\right\} \qquad (12\text{-}4)$$

Подставив найденные значения $q_{1д}$, $l_{расш}$, $l_{сж}$ в уравнение (12-3) и имея в виду, что

$$T_{2'}-T_1=\frac{T_2-T_1}{\eta_{oi}^{ком}};$$

$$T_3-T_{4'}=\eta_{oi}^{турб}(T_3-T_4);$$

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{T_3}{T_4},$$

после несложных преобразований получим:

$$\eta_e=\frac{\frac{y}{x}\eta_{турб}\eta_м\eta_{oi}^{ком}-1}{\frac{y-1}{x-1}\eta_{oi}^{ком}-1}, \qquad (12\text{-}5)$$

где введены обозначения

$$y=\frac{T_3}{T_1};\ x=\frac{T_2}{T_1}=\beta^{\frac{k-1}{k}};$$

при этом отношение $\frac{y}{x}$ равняется $\frac{T_3-T_4}{T_2-T_1}$, т. е.

$$\frac{y}{x}=\frac{l_{расш}}{l_{сж}}.$$

Из уравнения (12-5) вытекает ряд важных выводов.

Если изобразить на $T—s$ диаграмме (рис. 12-6) совокупность циклов, имеющих одинаковое значение $x=T_2/T_1$, а следовательно, и одинаковые β и η_t, то согласно уравнению (12-5) наибольшим эффективным к. п. д. будет обладать тот цикл, у которого отношение $T_3/T_1=y$, а соответственно и $l_{расш}/l_{сж}$ максимальное, т. е. наиболее «широкий» цикл *123'''4'''1*. Следовательно, циклы с равными термическими к. п. д. имеют тем больший эффективный к. п. д., чем выше максимальная температура цикла или, что в данных условиях то же самое, чем больше работа расширения по сравнению с работой сжатия.

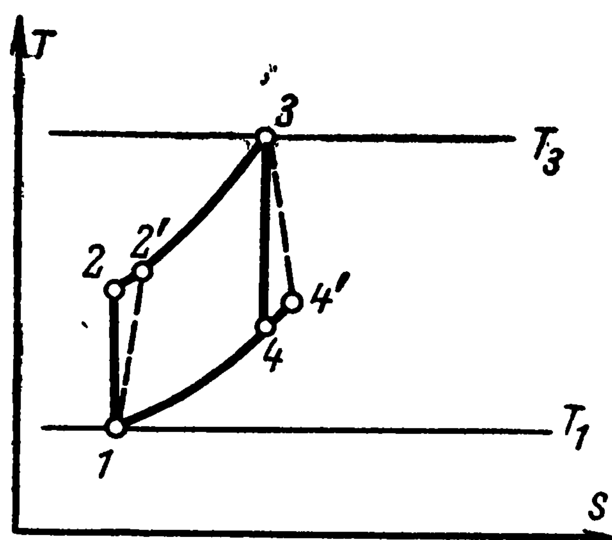


Рис. 12-5.

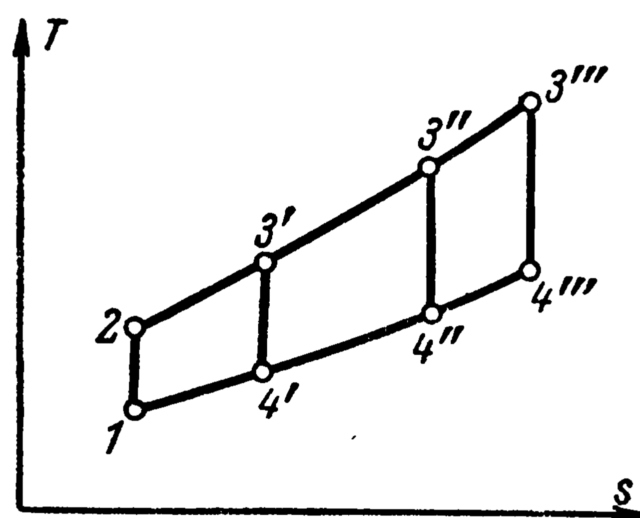


Рис. 12-6.

С другой стороны, из уравнения (12-5) следует, что при заданном значении $y=T_3/T_1$ существует такая величина степени повышения давления β, при которой эффективный к. п. д. цикла имеет максимальное значение. Максимум η_e может быть определен аналитически из условия $(\partial\eta_e/\partial x)_y=0$, причем производная от η_e по x при $y=\text{const}$ берется при постоянных адиабатических к. п. д. компрессора и турбины.

Таким образом, из совокупности циклов с одинаковым отношением T_3/T_1, изображенных на рис. 12-7, всегда можно указать такой цикл, который при заданных $\eta_{ком}$ и $\eta_{турб}$ будет обеспечивать максимальное значение эффективного к. п. д. установки.

На рис. 12-8 приведен график зависимости η_e газотурбинной установки от отношения температур T_2/T_1, построенный для $T_1=300°$ К, $T_3=900°$ К, $\eta_{oi}^{\text{ком}}=0{,}8$; $\eta_{oi}^{\text{ком}}\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}=0{,}7$.

Значение η_e, как это видно из уравнения (12-5), обращается в нуль при $x=1$ и $x=y\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}\eta_{oi}^{\text{ком}}$.

Падение η_e с ростом x при больших значениях последнего обусловлено увеличением потерь из-за необратимости процессов сжатия и расширения (которые, как это ясно, тем больше, чем больше разность температур $T_2—T_1$).

С ростом $\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}$ и $\eta_{oi}^{\text{ком}}$ максимум кривой η_e смещается в сторону больших степеней повышения давления; при уменьшении произведения $\eta_{oi}^{\text{ком}}\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}$ этот максимум смещается в сторону меньших степеней повышения давления.

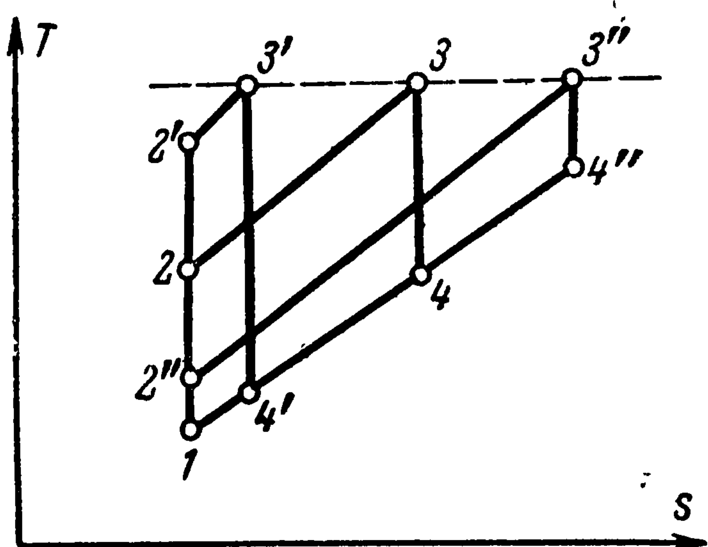


Рис. 12-7.

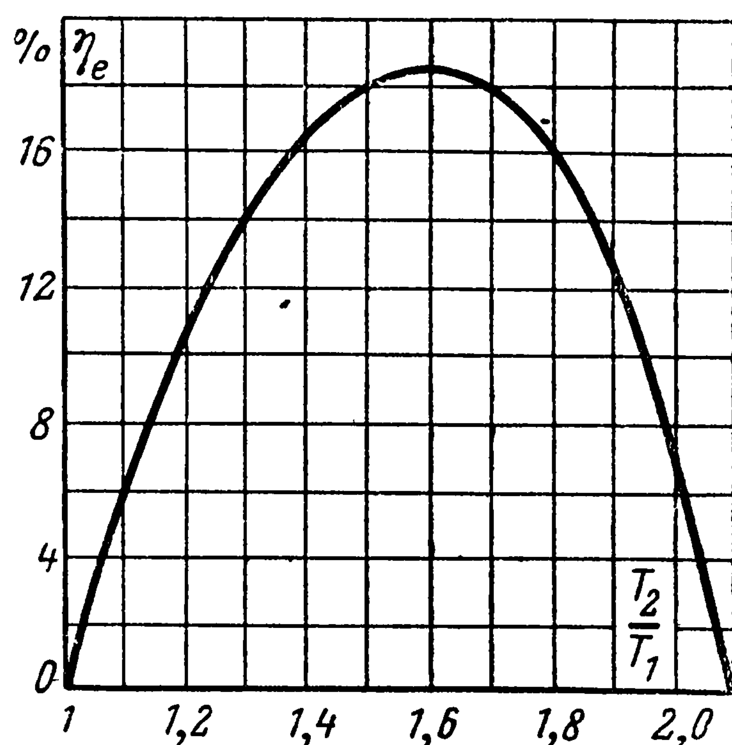


Рис. 12-8.

Ясно, что газотурбинная установка может производить полезную работу только при условии

$$\frac{T_3}{T_2}\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}\eta_{oi}^{\text{ком}}>1, \qquad (12\text{-}6)$$

так как, если

$$\frac{T_3}{T_2}\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}\eta_{oi}^{\text{ком}}\leqslant 1,$$

то, как это видно из уравнения (12-5), η_e будет меньше нуля.

Если принять, что $T_1=300°$ К, $T_2=500°$ К, $T_3=1\,000°$ К (эти значения близки к применяемым на практике), то на основании соотношения (12-6) можно заключить, что газотурбинная установка будет производить полезную работу только при условии

$$\eta_{oi}^{\text{турб}}\eta_{\text{м}}\eta_{oi}^{\text{ком}}>0{,}5.$$

Отсюда следует, что для практического осуществления газотурбинной установки необходимо иметь компрессор и газовую турбину с весьма высокими к. п. д. Адиабатический (относительный внутренний) к. п. д. газовых турбин составляет примерно 0,85—0,90; таким же или незначительно меньшим к. п. д. должен обладать и компрессор. В настоящее время адиабатический к. п. д. турбокомпрессоров достигает 0,8—0,85, что достаточно для указанных целей. Тем не менее дальнейшее улучшение компрессоров является актуальной задачей, так как даже незначительное увеличение $\eta_{oi}^{\text{ком}}$ позволит заметно повысить эффективный к. п. д. газотурбинной установки в целом.

ЦИКЛ С ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Полученные выше результаты относятся к циклам газотурбинных установок с подводом тепла при $p=\text{const}$ и адиабатическим сжатием воздуха в компрессоре.

Если сжатие воздуха в компрессоре производить изотермически, то количество отводимого в цикле тепла q_2 будет больше, чем при адиабатическом сжатии и составит:

$$q_2 = c_p(T_4 - T_1) + RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = c_p(T_4 - T_1) + c_p T_1 \frac{k-1}{k} \ln \beta,$$

а количество подводимого тепла вследствие условия $T_2 = T_1$ будет равно:

$$q_1 = c_p(T_3 - T_1).$$

Обозначив отношение T_3/T_1, как и ранее, через y и имея в виду, что

$$y = \frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2} = \rho; \quad \frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}};$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_1} = \frac{\rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}}},$$

получим следующее выражение для термического к. п. д. газотурбинного цикла с подводом тепла при $p=\text{const}$ и с изотермическим сжатием:

$$\eta_t = 1 - \frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}\left(\frac{k-1}{k}\ln\beta - 1\right) + \rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}}(\rho - 1)}. \tag{12-7}$$

Зависимость η_t от ρ и β при $k=1{,}35$ изображена на рис. 12-9. В отличие от цикла с адиабатическим сжатием, термический к. п. д. кото-

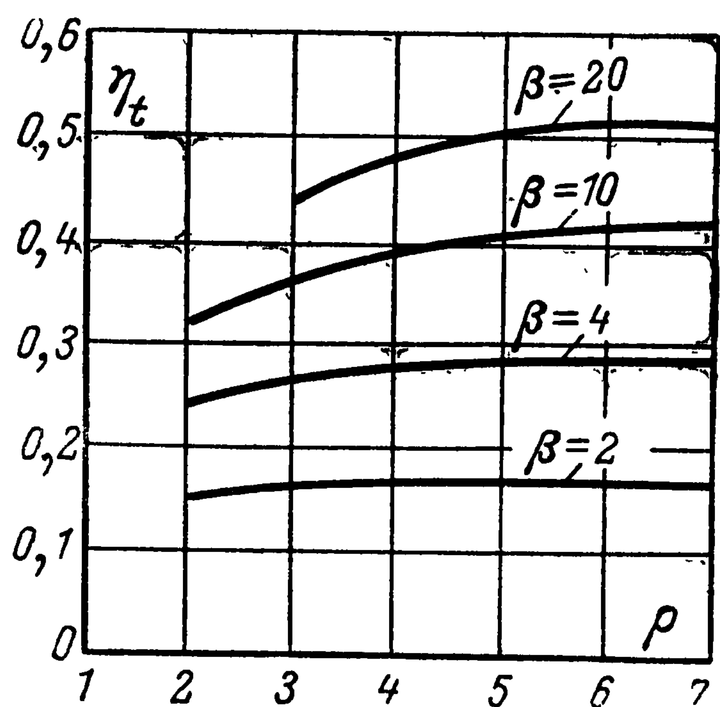


Рис. 12-9.

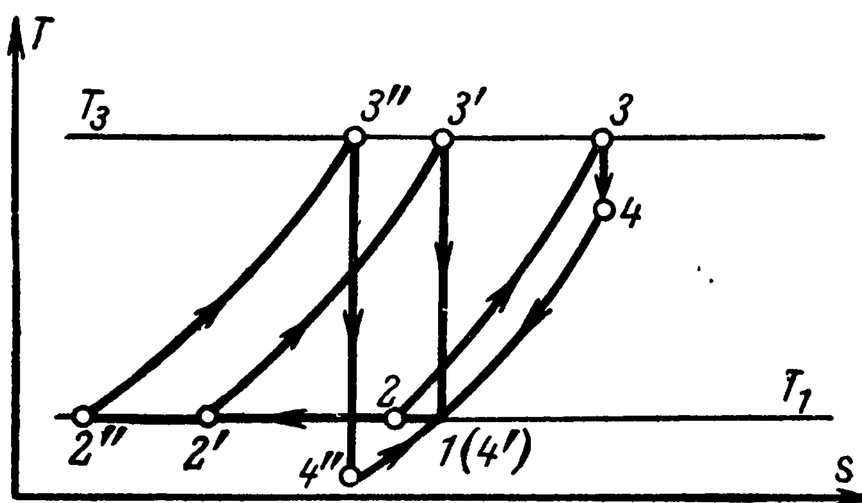


Рис. 12-10.

рого при заданных значениях предельных температур T_1 и T_2 увеличивается с ростом степени повышения давления (рис. 12-4), кривые $\eta_t = f(\beta)$ при постоянных ρ проходят через максимум.

Для доказательства этого рассмотрим цикл *12341* с изотермическим сжатием на T—s диаграмме (рис. 12-10). При малых β с его возрастанием средняя температура отвода тепла вследствие увеличения изотермического участка *12* и одновременного понижения температуры T_4 уменьшается, тогда как средняя температура подвода тепла остается неизменной. Понижение средней температуры отвода тепла и обу-

словленное им повышение термического к. п. д. цикла будет продолжаться до тех пор, пока β не достигнет такого значения, при котором точка *4* совпадает с точкой *1*. Цикл в этом случае будет иметь вид *12'3'1*. Дальнейшее возрастание β вызовет понижение средней температуры подвода тепла при неизменной средней температуре отвода тепла, равной T_1. Вид цикла для этих значений β дается контуром *12''3''4''1*.

Отвод тепла здесь осуществляется только по изотерме *12''*, а подвод — по изобарам *2''3''* и *4''1*. Таким образом, термический к. п. д. цикла, начиная со значения β, при котором $T_1=T_4$, уменьшается с ростом β. Значение β, при котором термический к. п. д. максимален, определяется из условия $T_1=T_4$.

Как показывает расчет, величина β, отвечающая максимуму термического к. п. д., а соответственно этому и давление сжатия p_2 при применяемых обычно значениях T_3/T_1 оказываются чрезмерно большими (так, например, при $T_3/T_1=3$ давление p_2 должно равняться 70 *бар*), практически нереализуемыми из-за весьма малого к. п. д. турбокомпрессора при больших давлениях.

Так же как и в цикле с адиабатическим сжатием, в цикле с изотермическим сжатием эффективный к. п. д. возрастает с увеличением максимальной температуры цикла, что и приводит к необходимости применять возможно большие предельные температуры.

СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ С ПОДВОДОМ ТЕПЛА ПРИ $p=\text{const}$ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИЯХ

Поскольку термический к. п. д. цикла с адиабатическим сжатием зависит только от степени повышения давления в компрессоре β, то сравнение циклов наиболее целесообразно провести при одинаковых значениях β.

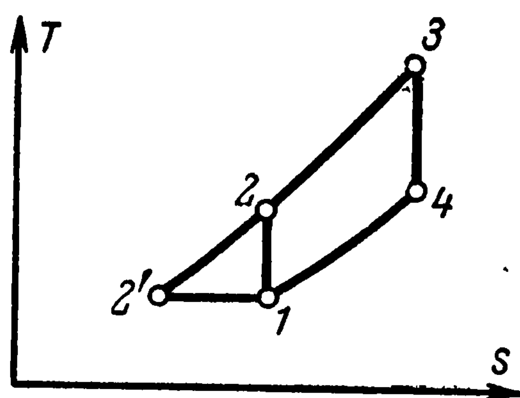


Рис. 12-11.

Цикл *12'341* (рис. 12-11) с изотермическим сжатием можно представить состоящим из двух циклов: цикла *12341* с адиабатическим сжатием и цикла *12'21*. Термический к. п. д. цикла с адиабатическим сжатием согласно (12-1)

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

В цикле *12'21* тепло подводится на участке *2'2* при средней температуре $T^{\text{ср}}_{\text{подв}} < T_2$, а отводится изотермически на участке *12'* при температуре T_1. Поэтому термический к. п. д. дополнительного цикла *12'21*, равный согласно общей формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{T^{\text{ср}}_{\text{отв}}}{T^{\text{ср}}_{\text{подв}}},$$

будет меньше термического к. п. д. цикла *12341*. Соответственно и весь цикл *12'341* с изотермическим сжатием будет иметь меньший термиче-

ский к. п. д., чем цикл *12341* с адиабатическим сжатием и той же самой степенью повышения давления в компрессоре:

$$\eta_{t,\,12'341} < \eta_{t,\,12341}\,.$$

Этот вывод находится в кажущемся противоречии с утверждением (см. § 10-2), что изотермическое сжатие в компрессоре при одном и том же отношении давлений более выгодно, чем адиабатическое. На самом деле противоречия здесь нет; работа, затрачиваемая на сжатие в процессе *12'*, будет меньше по сравнению с адиабатическим сжатием, и поэтому полная работа цикла при одной и той же работе расширения в процессе *34* окажется большей в случае изотермического сжатия. Но это увеличение работы достигается ценой дополнительной затраты тепла в процессе *2'2*. При этом тепло подводится при сравнительно низкой температуре, что является термодинамически невыгодным и приводит к снижению термического к. п. д.

ЦИКЛ С ПОДВОДОМ ТЕПЛА ПРИ $p=\text{const}$ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ТЕПЛА

Действительный процесс отвода тепла в цикле газотурбинной установки является внешне-необратимым процессом, так как между выхлопными газами, отдающими тепло, и окружающей средой, воспринимающей его, имеется конечная разность температур.

В гл. 9 было показано, что термический к. п. д. внешне-необратимого цикла можно повысить при помощи регенерации тепла, если только в цикле есть участки, на которых рабочее тело получает и отдает тепло при одинаковых температурах.

В цикле газотурбинной установки (рис. 12-12) такими участками являются отрезки изобар *25* и *46*. Действительно, в какой-либо точке участка *25*, например при температуре t, к рабочему телу подводится количество тепла $dq^+ = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT$, а на участке *46* при той же температуре отводится количество тепла $dq^- = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT$.

Производная $\partial s/\partial T$ в рассматриваемом случае равна c_p/T, поэтому соотношение между dq^+ и dq^- определяется величиной теплоемкости процессов *25* и *46*. Если, как было принято выше, считать, что теплоемкость c_p рабочего тела постоянна, то производная $\partial s/\partial T$ по кривой *25* будет равна производной $\partial s/\partial T$ по кривой *46* и, следовательно, $dq^+ = dq^-$. Из этого следует, что действительный подвод тепла производится только на участке *53*, а отвод — на участке *61*; промежуточные источники тепла на участках *25* и *46* в целом не получают и не отдают тепла, т. е. являются регенераторами.

Соответственно этому в цикле с регенерацией тепла средняя температура подвода тепла будет выше, а отвода тепла — ниже. Поэтому цикл с регенерацией тепла будет иметь более высокий термический к. п. д., чем цикл без регенерации тепла.

В действительных условиях вследствие ограниченных размеров теплообменников-регенераторов должна существовать конечная разность температур между нагреваемым и охлаждаемым потоками газа. Поэтому на самом деле нагреваемый в регенераторе воздух будет иметь температуру $T_{5'}$, несколько меньшую T_5, а охлаждаемые газы — температуру $T_{6'}$, более высокую, чем T_6. Полноту регенерации в действительных условиях оценивают коэффициентом σ, называемым степенью регенерации:

$$\sigma = \frac{T_{5'} - T_2}{T_5 - T_2}.$$

Очевидно, что в предельном случае, т. е. при полной регенерации, $T_{5'}=T_5$ и $\sigma=1$; на практике значение σ составляет 0,5—0,7.

Принципиальная схема газотурбинной установки с регенерацией тепла изображена на рис. 12-13. Она отличается от рассмотренной ранее схемы установки без регенерации (рис. 12-1) тем, что сжатый воздух из компрессора *1* поступает не сразу в камеру сгорания *2*, а предварительно подогревается в регенераторе *9* за счет тепла выхлопных газов (остальные обозначения на рис. 12-13 соответствуют приведенным на рис. 12-1).

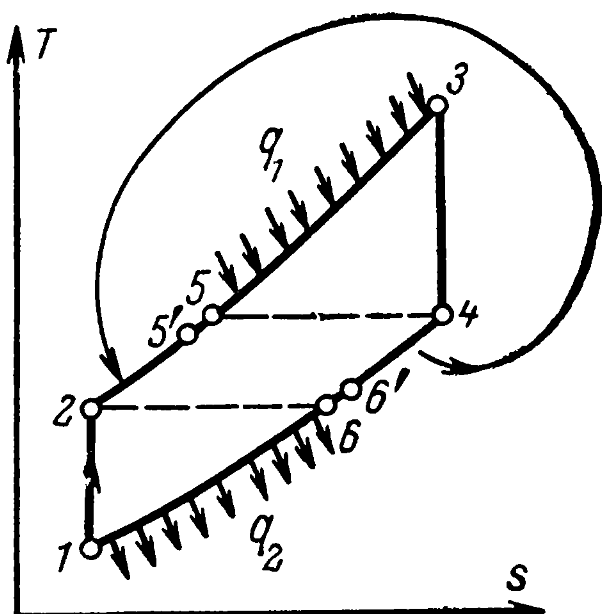


Рис. 12-12.

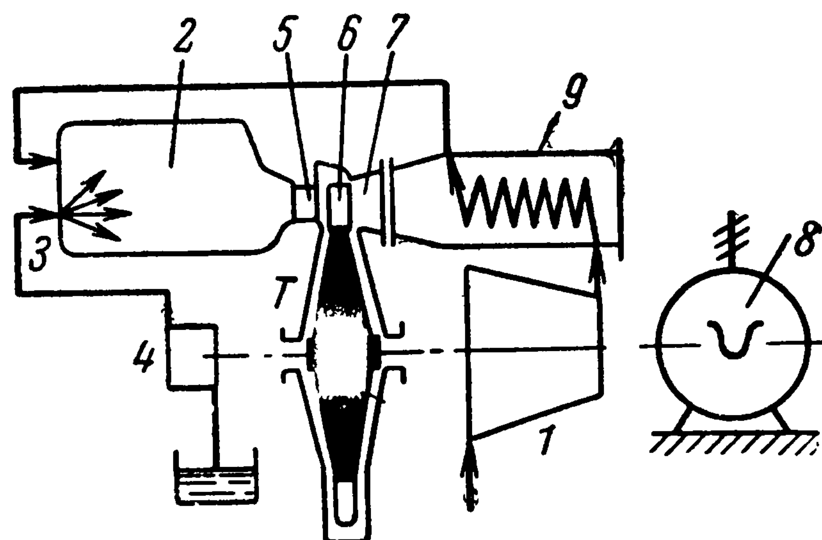


Рис. 12-13.

Термический к. п. д. цикла с регенерацией вычисляется обычным путем. Количество подведенного тепла в цикле с регенерацией равно:

$$q_{1рег}=c_p(T_3-T_{5'})=c_p[T_3-T_2-\sigma(T_5-T_2)].$$

Количество отведенного тепла будет на $q_{5'-2}=c_p(T_{5'}-T_2)$ меньше, чем в цикле без регенерации, т. е.

$$q_{2рег}=c_p[T_4-T_1-\sigma(T_5-T_2)].$$

Теплоемкость газа, как и ранее, считается постоянной, не зависящей от температуры величиной.

Отсюда находим термический к. п. д.:

$$\eta_{tрег}=1-\frac{q_2}{q_1}=1-\frac{c_p[T_4-T_1-\sigma(T_5-T_2)]}{c_p[T_3-T_2-\sigma(T_5-T_2)]}. \qquad (12\text{-}8)$$

Воспользовавшись обозначением $T_3/T_1=y$ и выразив все температуры, входящие в выражение для к. п. д., через T_1, при помощи равенства

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_1}=\frac{y}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}, \qquad (12\text{-}9)$$

причем $T_5=T_4$, после некоторых преобразований получим:

$$\eta_{tрег}=1-\frac{y-\beta^{\frac{k-1}{k}}-\sigma\left(y-\beta^{2\frac{k-1}{k}}\right)}{\beta^{\frac{k-1}{k}}\left(y-\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)-\sigma\left(y-\beta^{2\frac{k-1}{k}}\right)}. \qquad (12\text{-}10)$$

При $\sigma=0$ это выражение переходит в уравнение (12-2) для цикла без регенерации, а в предельном случае при $\sigma=1$ принимает вид:

$$\eta_{t\,\text{рег}}^{\text{макс}}=1-\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}}{y}. \qquad (12\text{-}11)$$

Из уравнения (12-9) имеем:

$$\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}}{y}=\frac{T_1}{T_4}.$$

Следовательно,

$$\eta_{t\,\text{рег}}^{\text{макс}}=1-\frac{T_1}{T_4}. \qquad (12\text{-}12)$$

Таким образом, в случае полной регенерации термический к. п. д. газотурбинной установки с подводом тепла при $p=\text{const}$ и адиабатическим сжатием зависит только от температуры в конце адиабатического расширения газа T_4 (начальная температура T_1 принимается обычно постоянной). При этом степень увеличения давления должна быть такой, чтобы температура в конце адиабатического сжатия была значительно меньше температуры T_4, т. е. $T_2<T_4$. Относительное увеличение термического к. п. д. в результате регенерации согласно уравнениям (12-12) и (12-1) равно:

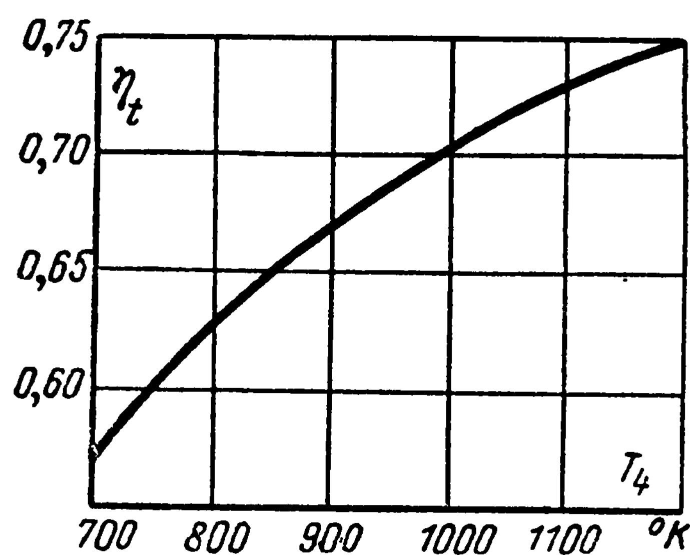


Рис. 12-14.

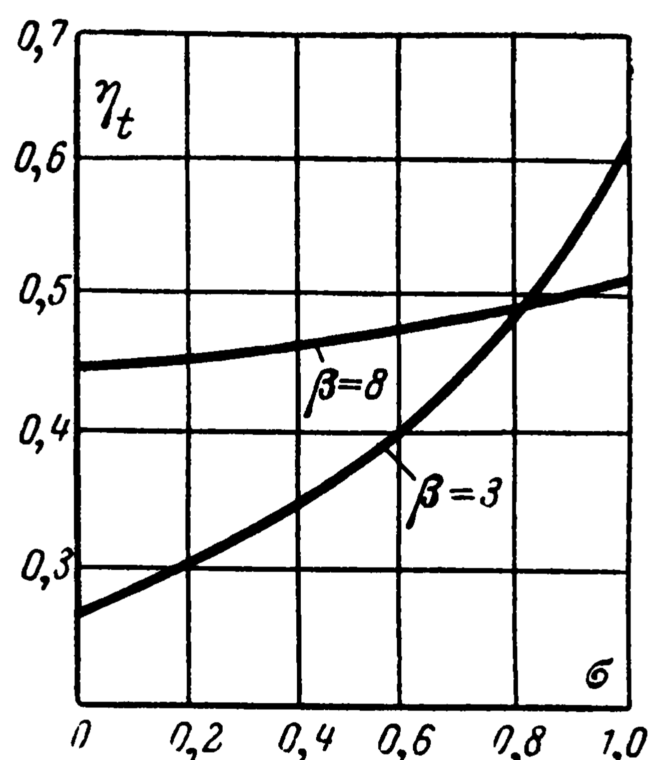


Рис. 12-15.

$$\frac{\eta_{t\,\text{рег}}^{\text{макс}}-\eta_t}{\eta_t}=\frac{T_1}{T_4}\,\frac{T_4-T_2}{T_2-T_1}.$$

На рис. 12-14 представлена зависимость $\eta_{t\,\text{рег}}^{\text{макс}}$ от температуры T_4 при $T_1=$ $=300°$ К.

Зависимость термического к. п. д. от степени регенерации σ для различных степеней повышения давления β показана на рис. 12-15.

Рассмотрев рис. 12-15 и проанализировав цикл на T—s диаграмме, заключаем, что применение регенерации наиболее эффективно при малых β, т. е. при сравнительно низких температурах T_2 конца адиабатического сжатия, когда участок изобары, на которой возможна регенерация, сравнительно велик, а средние температуры подвода и отвода тепла приближаются соответственно к T_3 и T_1.

В цикле без регенерации тепла уменьшение β приводит к понижению термического к. п. д., а в цикле с регенерацией, наоборот, уменьшение β вызывает увеличение термического к. п. д. Весьма выгодно при-

менять регенерацию в цикле газотурбинной установки с изобарическим подводом тепла при изотермическом сжатии воздуха (рис. 12-16).

Если в цикле с адиабатическим сжатием *1 2′ 3 4 1* регенерация применялась на участке *2′ 5* изобары *2 3*, то в цикле с изотермическим сжатием регенерацию можно применять на участке *2 5*, значительно бо́льшем участка *2′ 5*. При этом средняя температура подвода тепла будет такой же, как в цикле *1 2′ 3 4 1*, а температура отвода тепла понизится (все тепло отводится при наинизшей температуре T_1).

Подведенное тепло в этом случае составит:

$$q_{1\text{рег}}=c_p(T_3-T_5)$$

или с учетом степени регенерации

$$q_{1\text{рег}}=c_p[T_3-T_2-\sigma(T_5-T_2)].$$

Отведенное тепло

$$q_{2\text{рег}}=RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}+c_p(T_{6'}-T_1)=RT\ln\frac{p_2}{p_1}+c_p[T_4-T_1-\sigma(T_5-T_2)].$$

Термический к. п. д. регенеративного цикла газотурбинной установки с изотермическим сжатием воздуха будет равен:

$$\eta_{t\text{рег}}=1-\frac{RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}+c_p[T_4-T_1-\sigma(T_5-T_2)]}{c_p[T_3-T_2-\sigma(T_5-T_2)]}.$$

Выразив T_2, T_3, T_4, T_5 через T_1 при помощи равенств

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_1}=\frac{y}{\beta^{(k-1)/k}};\quad \frac{T_3}{T_1}=y;$$

$$\frac{T_2}{T_1}=1;\quad \frac{T_5}{T_1}=\frac{T_4}{T_1}=\frac{y}{\beta^{(k-1)/k}}$$

и имея в виду, что

$$\frac{R}{c_p}=\frac{k-1}{k},$$

получим после некоторых преобразований:

$$\eta_{t\text{рег}}=1-\frac{\frac{k-1}{k}\beta^{\frac{k-1}{k}}\ln\beta+(1-\sigma)\left(y-\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)}{\beta^{\frac{k-1}{k}}(y-1)-\sigma\left(y-\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)}. \qquad (12\text{-}13)$$

При $\sigma=1$, т. е. в цикле с предельной регенерацией, термический к. п. д. имеет наибольшее значение, равное:

$$\eta_{t\text{рег}}^{\text{макс}}=1-\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}}{y}\,\frac{\ln\beta^{\frac{k-1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}}-1}. \qquad (12\text{-}14)$$

Так как для всех $\beta>1$ отношение

$$\frac{\ln\beta^{\frac{k-1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}}-1}<1,$$

то как видно из сопоставления уравнений (12-14) и (12-11) термический к. п. д. предельно регенеративного цикла с изотермическим сжа-

тием больше термического к. п. д. цикла с адиабатическим сжатием (при одинаковых значениях β и y в обоих циклах).

В этом можно убедиться и непосредственно из рассмотрения обоих циклов на T—s диаграмме (рис. 12-17).

В цикле с изотермическим сжатием *1 2 3 4 1* тепло подводится на том же самом участке *5 3*, что и в цикле с адиабатическим сжатием *1 2′ 3 4 1*, а отводится по изотерме *1 2* при более низкой температуре, чем в цикле *1 2 3 4 1* (на участке *6 1*). Поэтому при равных β и одинаковых предельных температурах и полной регенерации тепла цикл с изотермическим сжатием обладает бо́льшим термическим к. п. д., чем цикл с адиабатическим сжатием. Напомним, что в циклах без регенерации более высокий термический к. п. д. имеет, наоборот, цикл с адиабатическим сжатием.

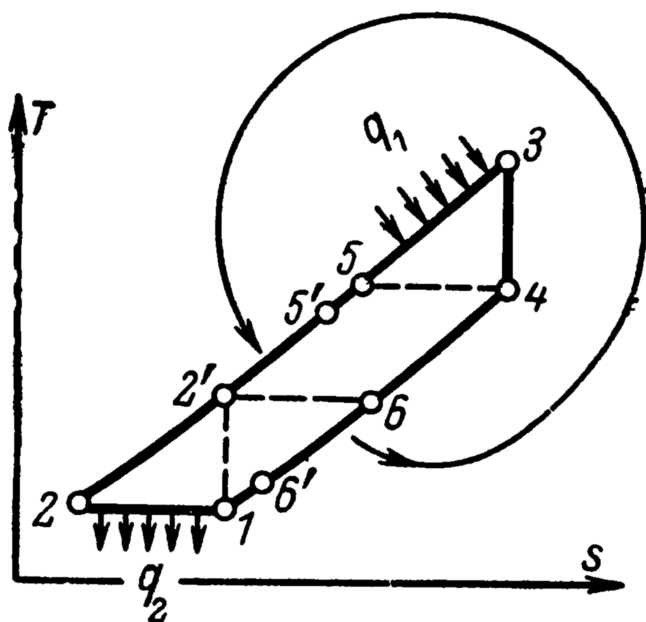


Рис. 12-16.

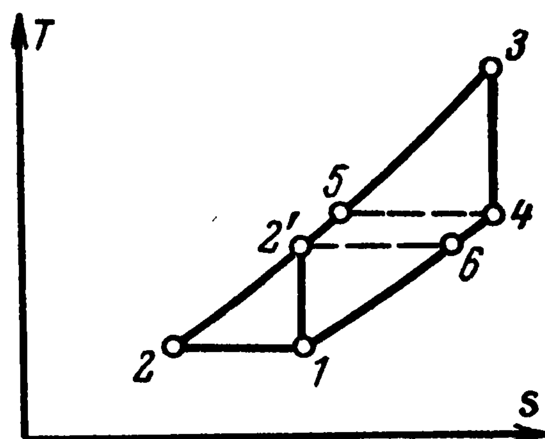


Рис. 12-17.

Уместно отметить, что сравнение циклов при одинаковых β и T_3 в данном случае равносильно сравнению их при одинаковых β и количествах подведенного тепла q_1, поскольку участок подвода тепла в обоих циклах один и тот же.

При $\sigma=0$ в отсутствие регенерации формула (12-13) для термического к. п. д. регенеративного цикла газотурбинной установки с подводом тепла при $p=\text{const}$ и изотермическим сжатием переходит в формулу (12-7) для обычного нерегенеративного цикла.

Термический к. п. д. предельно регенеративного цикла с изотермическим сжатием при заданной величине y, так же как и в случае цикла с адиабатическим сжатием, убывает с увеличением степени повышения давления. Чтобы показать это, определим знак производной $\partial\eta_{t\text{рег}}^{\text{макс}}/\partial\beta$.

Обозначив $\beta^{\frac{k-1}{k}}$ через z и продифференцировав по z уравнение (12-14), получим:

$$\frac{\partial\eta_{t\text{рег}}^{\text{макс}}}{\partial z}=\frac{1}{y}\frac{-\ln z+(z-1)}{(z-1)^2}.$$

Так как при $\beta>1$, $z>1$, а $\ln z<z-1$, то $\partial\eta_{t\text{рег}}^{\text{макс}}/\partial z<0$, т. е. $\eta_{t\text{рег}}^{\text{макс}}$ при $\beta>1$ есть убывающая функция β. Зависимость термического к. п. д. предельно регенеративного цикла с изотермическим сжатием от степени увеличения β для случая $y=3$ приведена на рис. 12-18.

Термический к. п. д. цикла газотурбинной установки можно было бы увеличить, повысив среднюю температуру подвода тепла в цикле. Так как предельная температура в цикле ограничивается условиями прочности лопаток газовой турбины, то повышение средней температуры подвода тепла может быть осуществлено лишь за счет приближения процесса подвода тепла к изотермическому при максимально допусти-

мой температуре. В этом случае при условии изотермического сжатия воздуха в компрессоре принципиально возможна полная регенерация на всем изобарическом участке цикла. Цикл с полной регенерацией тепла изображен на рис. 12-19; он представляет собой обобщенный цикл Карно, термический к. п. д. которого равен:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_3}. \qquad (12\text{-}15)$$

В этом цикле действительный (нерегенеративный) подвод тепла и расширение рабочего тела в турбине составляют один и тот же изотермический процесс 3 4, т. е. полезная работа производится одновременно с подводом тепла.

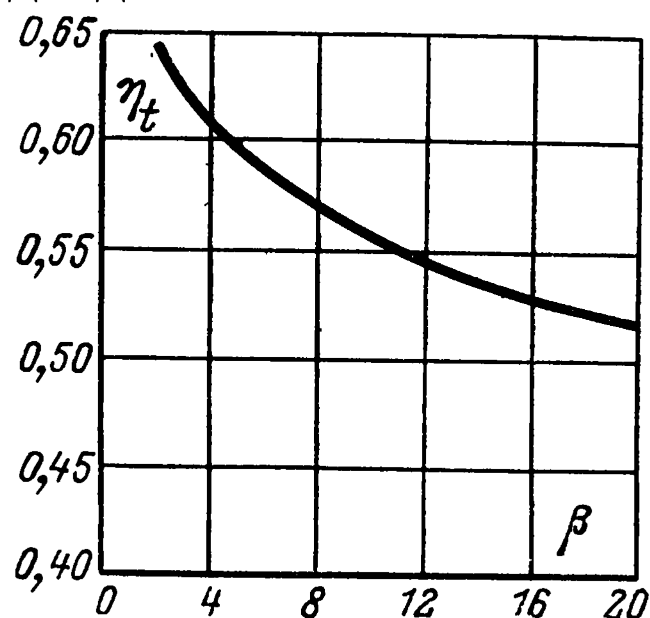


Рис. 12-18.

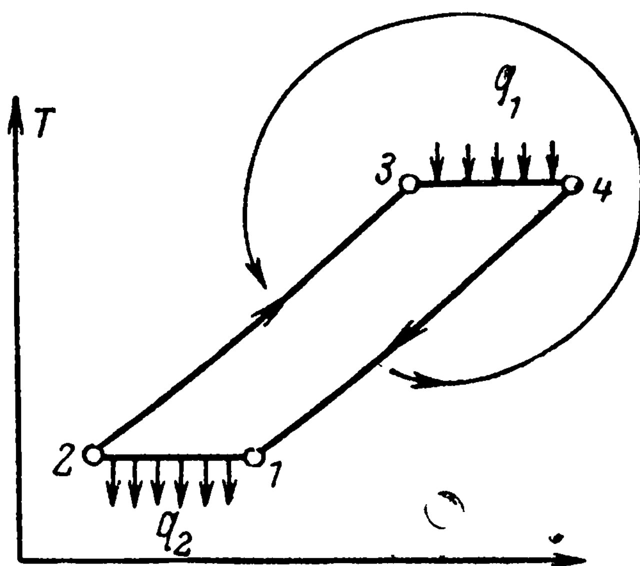


Рис. 12-19.

На практике ни изотермическое сжатие воздуха в компрессоре, ни изотермический подвод тепла осуществить в полной мере невозможно. В § 10-3 было указано, что для приближения действительного процесса сжатия к изотермическому в компрессорах употребляется многоступенчатое сжатие с промежуточным охлаждением. Точно так же в газовых турбинах для приближения действительного процесса подвода тепла к изотермическому можно применить ступенчатое сгорание с последовательным расширением продуктов сгорания в отдельных ступенях турбины. На рис. 12-20 изображен цикл газотурбинной установки со ступенчатым сгоранием и многоступенчатым сжатием воздуха, который в идеальном случае представляет собой цикл с многоступенчатым расширением, сжатием и с промежуточным подводом и отводом тепла.

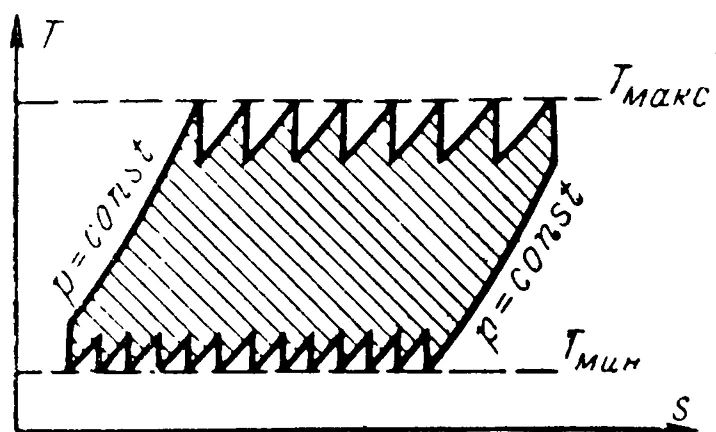


Рис. 12-20.

Процесс адиабатического расширения рабочего тела в такой установке осуществляется последовательно в нескольких ступенях турбины, причем после расширения в каждой из ступеней рабочее тело подается в промежуточные камеры сгорания, где его температура за счет дополнительного сжигания топлива доводится до первоначальной.

Чем больше число ступеней расширения и сжатия, тем ближе цикл газотурбинной установки к обобщенному циклу Карно и тем выше его термический к. п. д.

Заметное увеличение термического к. п. д. достигается уже от двух-трех ступеней; дальнейшее увеличение числа ступеней приводит к сравнительно медленному возрастанию термического к. п. д. и является поэтому менее эффективным, при этом сама установка усложняется и стоимость ее резко возрастает.

Определение наивыгоднейшего числа ступеней является не столько термодинамической, сколько технико-экономической задачей.

Весьма целесообразной с практической точки зрения представляется газотурбинная установка с двухступенчатым расширением и трехсту-

пенчатым расширением и трехступенчатым сжатием, поскольку усложнение, вызванное введением дополнительных ступеней, вполне оправдывается значительным повышением термического к. п. д. по сравнению с одноступенчатой установкой. Принципиальная схема газотурбинной установки с трехступенчатым сжатием, регенерацией тепла и промежуточным подогревом рабочего газа при расширении в отдельных ступенях турбины приведена на рис. 12-21. Трехступенчатый компрессор *К* снабжен охладителями *1* и *2*; теплообменник (регенератор) *Р* обогревается выхлопными газами турбины. Турбина *Т* состоит из двух ступеней, причем продукты сгорания, поступающие из камеры сгорания *3* и расширяющиеся в первой ступени турбины, направляются во вторую камеру сгорания *4*, куда вновь подается топливо, в результате чего температура

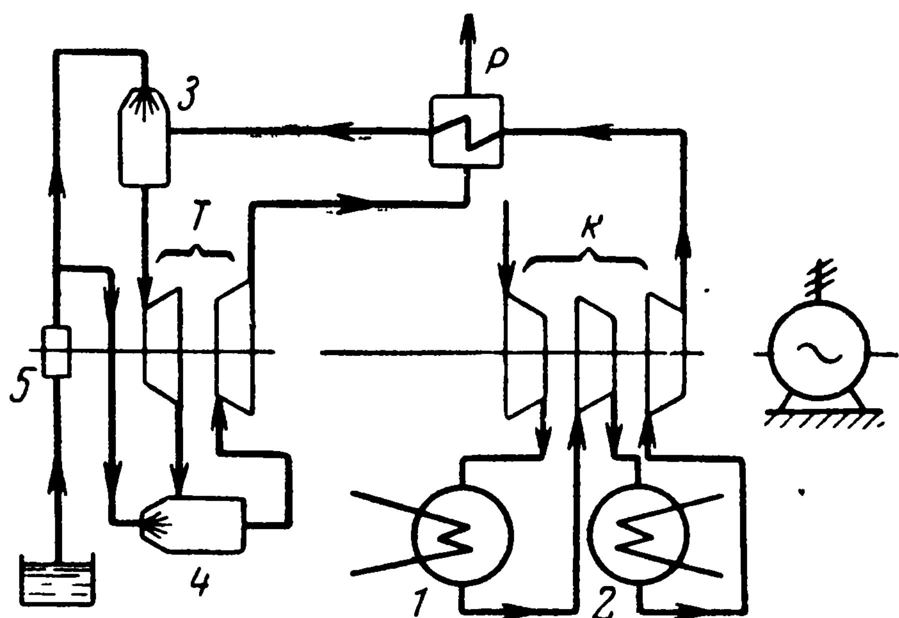


Рис. 12-21.

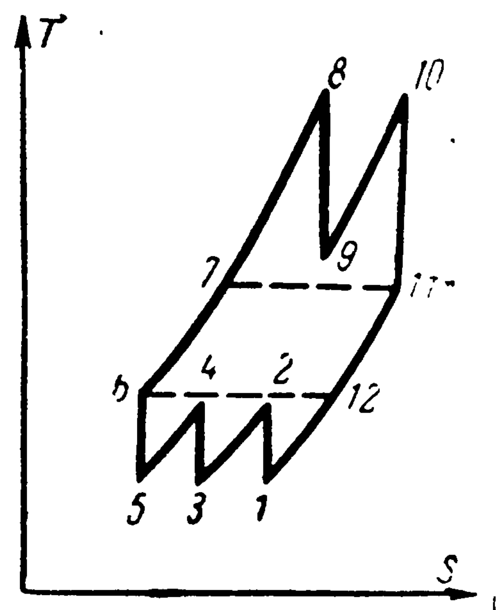


Рис. 12-22.

продуктов сгорания перед расширением во второй ступени снова повышается до начальной величины; жидкое топливо подается в камеру сгорания насосом *5*. Цикл рассматриваемой установки изображен в координатах *T*—*s* на рис. 12-22.

Линии *1 2*, *3 4* и *5 6* представляют процесс сжатия в компрессоре соответственно в ступенях низкого, среднего и высокого давлений с промежуточным охлаждением в холодильниках.

Линии *8 9*, *10 11* изображают расширение газообразных продуктов сгорания в газовой турбине соответственно в ступенях высокого и низкого давлений. Линия *9 10* — промежуточный подогрев рабочих газов до максимальной температуры в камере сгорания низкого давления.

Цикл осуществляется с регенерацией тепла, т. е. нагревание рабочих газов в изобарическом процессе *6 7* происходит за счет охлаждения выхлопных газов турбины низкого давления, причем в идеальном случае $T_6 = T_{12}$ и $T_7 = T_{11}$.

12-3. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА

Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном объеме изображена на рис. 12-23. Она отличается от установки со сгоранием топлива при постоянном давлении устройством камеры сгорания *1*. Последняя снабжена тремя управляемыми клапанами: топливным *2*, воздушным *3* и сопловым *4*, предназначенным для подачи продуктов сгорания в турбину *5*.

Компрессор *6*, сидящий на одном валу с турбиной *5*, служит для сжатия атмосферного воздуха до требуемого давления. Сжатие воздуха может производиться как изотермически, так и адиабатически.

Одновременно с воздухом в камеру сгорания топливным насосом *7* подается жидкое или газообразное топливо. В камере сгорания при закрытых клапанах *2*, *3* и *4* происходит (обычно от электрической свечи *8*) воспламенение топлива, которое сгорает далее при постоянном объеме (процесс *23*). После окончания сгорания откры-

вается сопловой клапан *4* и продукты сгорания поступают в сопла, где адиабатически расширяются до атмосферного давления. Проходя через лопатки турбины газ производит полезную работу, воспринимаемую потребителем энергии *10*, и затем выбрасывается через выхлопной патрубок *9* в атмосферу. Условно цикл замыкается эквивалентным изобарическим процессом *41*, который соответствует охлаждению продуктов сгорания до начальной температуры.

Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при $V=\text{const}$ и адиабатическим сжатием изображен на рис. 12-24 (в координатах $p—v$) и на рис. 12-25 (в координатах $T—s$).

Здесь *12* — адиабатическое сжатие воздуха;
23 — подвод тепла при постоянном объеме;
34 — адиабатическое расширение продуктов сгорания;
41 — условный изобарический процесс охлаждения отработавших газов, замыкающий цикл.

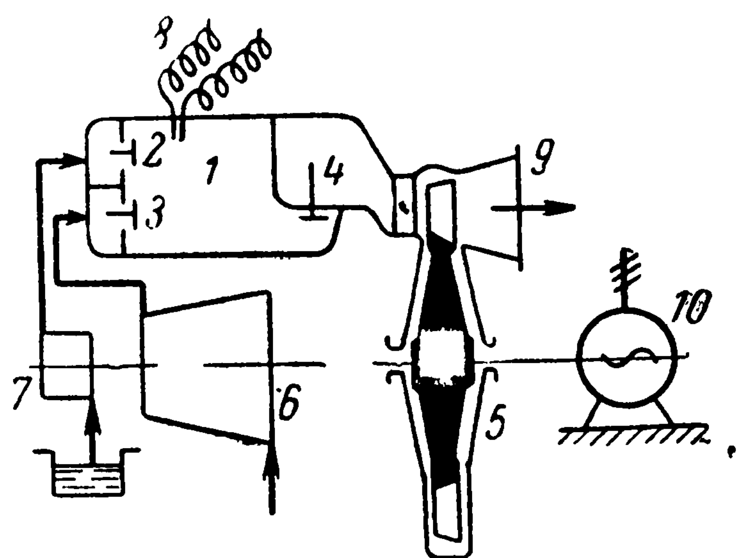


Рис. 12-23.

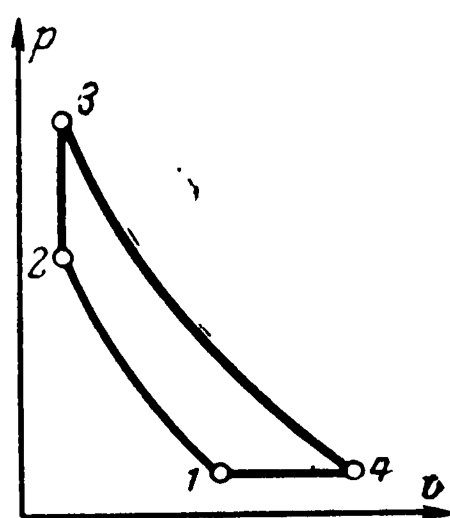


Рис. 12-24.

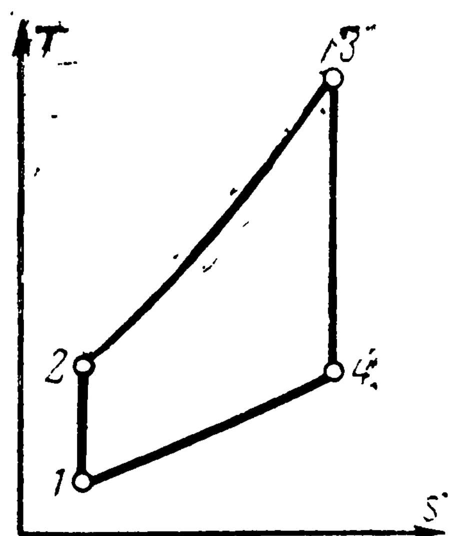


Рис. 12-25.

Количество тепла, подведенного к 1 *кг* рабочего тела в процессе *23* и отведенного от него в процессе *41*, равняется:

$q_1=u_3—u_2=i_3—i_2—v_2(p_3—p_2)$;

$q_2=i_4—i_1$.

Полезная работа $l'=q_1—q_2$ равняется:

$$l'=(i_3—i_4)—(i_2—i_1)—v_2(p_3—p_2).$$

Если рабочим телом является идеальный газ с постоянной теплоемкостью, то количество подведенного и отведенного тепла равняется:

$$q_1=c_v(T_3-T_2);\ q_2=c_p(T_4-T_1).$$

Соответственно этому термический к. п. д. цикла будет равен:

$$\eta_t=1-\frac{q_2}{q_1}=1-\frac{c_p(T_4-T_1)}{c_v(T_3-T_2)}=1-k\frac{T_1}{T_2}\frac{\frac{T_4}{T_1}-1}{\frac{T_3}{T_2}-1}.$$

Отношение температур T_3/T_2 можно заменить отношением давлений p_3/p_2, обозначаемым через λ и называемым с т е п е н ь ю д о б а в о ч н о г о у в е л и ч е н и я д а в л е н и я.

Отношение T_4/T_1 может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_2}\frac{T_2}{T_1},$$

где

$$\frac{T_4}{T_3}=\frac{p_4}{p_3}^{\frac{k-1}{k}}=\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}}=\left(\frac{p_1}{p_2}\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}}=\frac{1}{\beta\lambda^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Поскольку

$$\frac{p_2}{p_1}=\beta;\ \frac{p_3}{p_2}=\lambda;\ \frac{T_2}{T_1}=\beta^{\frac{k-1}{k}},$$

то

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{1}{(\beta\lambda)^{\frac{k-1}{k}}} \lambda\beta^{\frac{k-1}{k}} = \lambda^{\frac{1}{k}}.$$

Подставив найденные значения отношений температур T_4/T_1 и T_3/T_2 в выражение для термического к. п. д. цикла, получим окончательно:

$$\eta_t = 1 - \frac{k\left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1\right)}{(\lambda - 1)\beta^{\frac{k-1}{k}}}. \qquad (12\text{-}16)$$

Анализ этого выражения показывает, что термический к. п. д. цикла возрастает по мере увеличения степени давления β и степени добавочного увеличения давления λ. Графически зависимость η_t от β и λ при $k=1{,}35$ представлена на рис. 12-26.

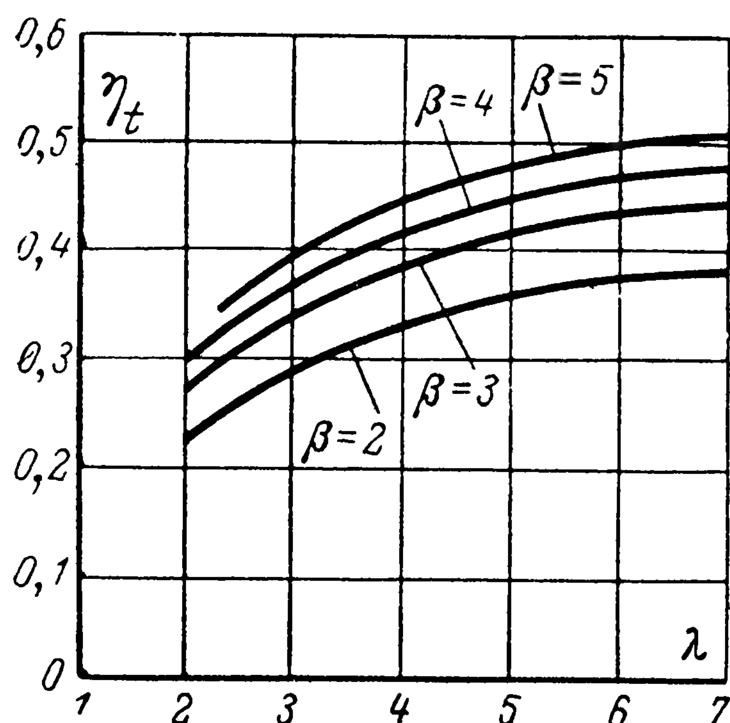


Рис. 12-26.

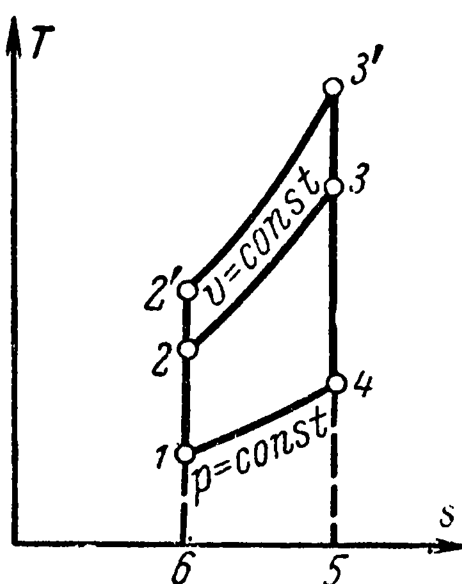


Рис. 12-27.

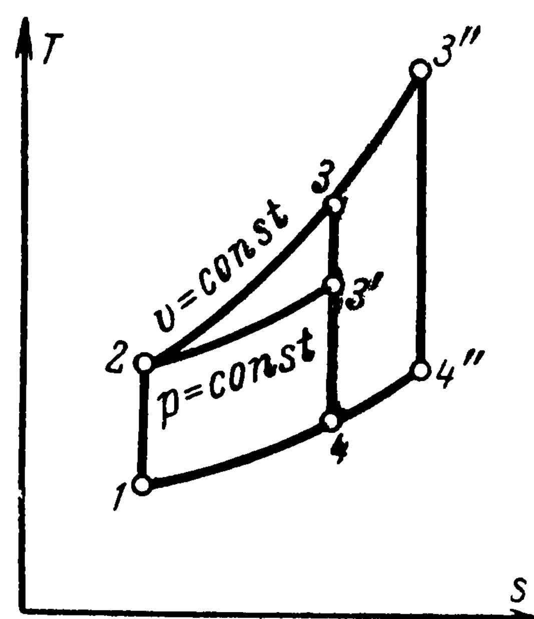


Рис. 12-28.

Зависимость η_t от β при постоянном λ легко уясняется из рассмотрения цикла на T—s диаграмме (рис. 12-27). Цикл *12'3'41* характеризуется бóльшим значением β, чем цикл *12341*, но имеет то же самое значение $\lambda = p_3/p_2$.

Равенство λ в обоих циклах непосредственно следует из условия $s_{3'} - s_{2'} = s_3 - s_2$ и уравнения изохорического процесса

$$s_{3'} - s_{2'} = c_v \ln \frac{p_{3'}}{p_{2'}};$$

$$s_3 - s_2 = c_v \ln \frac{p_3}{p_2}.$$

Работа за цикл *12'3'41*, измеряемая его площадью, больше, чем работа за цикл *12341*, а количества отдаваемого тепла, измеряемые площадью *14561*, в обоих циклах одинаковы.

Из этого следует, что цикл *12'3'41*, у которого степень повышения давления больше, а λ одна и та же, имеет больший термический к. п. д. Это ясно также из того, что в цикле *12'3'41* средняя температура подвода тепла выше, чем в цикле *12341*, а температура отвода тепла та же самая.

При помощи T—s диаграммы можно также проанализировать влияние λ на термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$.

В цикле *12341* (рис. 12-28) отношение температур непрерывно возрастает в направлении слева направо. Действительно, для точки *2* отношение температур равно T_2/T_1, а для точки *3* равно T_3/T_4. Проведем из точки *2* изобару *23*; тогда температуру T_3 можно представить в виде суммы:

$$T_3 = T_{3'} + \Delta T_3,$$

где $\Delta T_3 > 0$, причем

$$\frac{T_{3'}}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Отношение температур в точках *3* и *4* будет равно:

$$\frac{T_3}{T_4}=\frac{T_{3'}+\Delta T_3}{T_4}=\frac{T_{3'}}{4}+\frac{\Delta T_3}{T_4}=\frac{T_2}{T_1}+\frac{\Delta T_3}{T_4}>\frac{T_2}{T_1}.$$

Расширение цикла вправо, т. е. увеличение λ при постоянном β, равносильно добавлению к основному циклу цикла *433''4''4*, имеющего более высокое значение отношения средних температур подвода и отвода тепла, а следовательно, и больший термический к. п. д. Поэтому термический к. п. д. цикла с большим λ будет иметь большее значение, т. е.

$$\eta_{t,\ 123''4''1}>\eta_{t,\ 12\,341}.$$

В цикле с подводом тепла при $p=\text{const}$ увеличение предельной температуры подвода тепла T_3 при $\beta=\text{const}$ представлялось желательным для получения более высоких эффективных к. п. д. В цикле с подводом тепла при $V=\text{const}$ к этому добавляется еще и увеличение термического к. п. д. Следовательно, максимальная температура в установках, работающих по циклу с подводом тепла при $V=\text{const}$, является еще более существенной характеристикой, чем в установках, работающих по циклу с подводом тепла при $p=\text{const}$.

При заданном значении температуры T_3 для цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ также существует оптимальный цикл, характеризующийся наибольшим значением эффективного к. п. д. при данных значениях к. п. д. турбины и компрессора. Для того чтобы найти этот цикл, нужно выразить отношение работы расширения к работе сжатия через T_3/T_1 и β и подставить значение этого отношения, а также термического к. п. д. в уравнение (12-3) для эффективного к. п. д., после чего из условия максимума η_e обычным способом определяются основные параметры оптимального цикла.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ТЕПЛА В ЦИКЛЕ $V=\text{const}$ С АДИАБАТИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Как уже указывалось ранее, повысить термический к. п. д. цикла газотурбинной установки можно посредством регенерации тепла. Рассмотрим цикл газотурбинной установки с подводом тепла при $V=\text{const}$, адиабатическим сжатием воздуха и регенерацией тепла (рис. 12-29 и 12-30).

Регенеративный подогрев воздуха отработавшими газами производится при постоянном давлении последних, вследствие чего вид цикла несколько изменится: начальный отрезок изохоры *24* заменится изобарическим участком *23*, а подвод тепла по изохоре начнется только с точки *3*.

Таким образом, цикл газотурбинной установки с подводом тепла при $V=\text{const}$ и регенерацией тепла состоит из следующих пяти процессов:

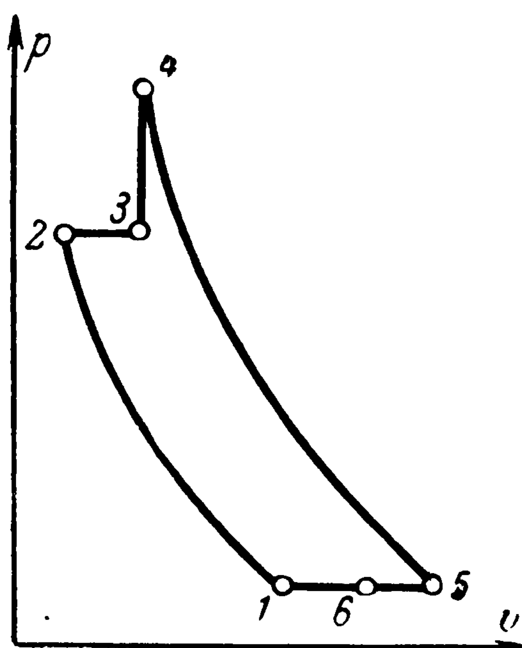


Рис. 12-29.

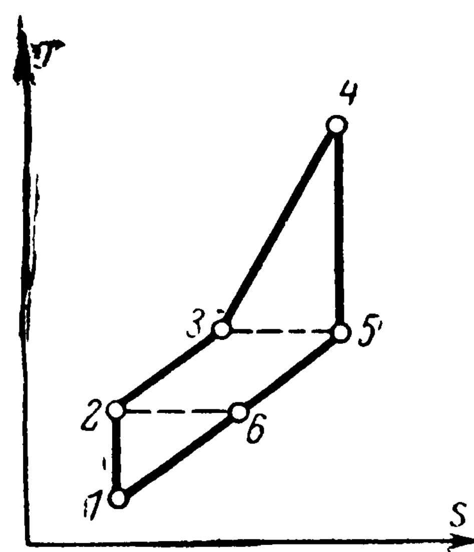


Рис. 12-30.

12 — адиабатическое сжатие воздуха в компрессоре;
23 — изобарический подогрев сжатого воздуха в регенераторе (соответствующее этому процессу охлаждение отработавших газов в регенераторе изображается отрезком изобары *56*);
34 — изохорический подвод тепла;
45 — адиабатическое расширение продуктов сгорания в турбине;
61 — изобарическое охлаждение отработавших газов, условно замыкающее цикл.

Количества подведенного и отведенного в цикле тепла $q_{1\text{рег}}$ и $q_{2\text{рег}}$ составят:

$$q_{1\text{рег}}=c_v(T_4-T_3);$$

$$q_{2\text{рег}}=c_p(T_5-T_1)-c_p(T_5-T_6)=c_p(T_5-T_1)-c_p(T_3-T_2).$$

Термический к. п. д. рассматриваемого цикла

$$\eta_{t\,\text{рег}} = 1 - \frac{q_{2\text{рег}}}{q_{1\text{рег}}} = 1 - \frac{c_p\left[(T_5 - T_1) - (T_3 - T_2)\right]}{c_v\,(T_4 - T_3)} =$$

$$= 1 - k\,\frac{\left(\frac{T_5}{T_1} - 1\right) - \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1}\right)}{\frac{T_4}{T_1} - \frac{T_3}{T_1}}.$$

Выражение для $\eta_{t\text{рег}}$ может быть несколько упрощено, если помимо β и λ ввести еще одну величину γ, равную отношению температур T_3 и T_2, $\gamma = T_3/T_2$. Ясно, что значение γ зависит от степени регенерации; так, например, при полной регенерации $T_3 = T_5$ и $\gamma = T_5/T_2$. Так как

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{T_5}{T_4}\,\frac{T_4}{T_3}\,\frac{T_3}{T_2}\,\frac{T_2}{T_1},$$

а

$$\frac{T_5}{T_4} = \left(\frac{p_5}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_2}\,\frac{p_2}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_2}\,\frac{p_3}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{1}{(\beta\lambda)^{\frac{k-1}{k}}};$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \lambda;\quad \frac{T_2}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

то окончательно

$$\frac{T_5}{T_1} = \gamma\lambda^{\frac{1}{k}}.$$

Аналогично

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}\,\frac{T_2}{T_1} = \gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Подставив найденные значения отношения температур в формулу для термического к. п. д., получим:

$$\eta_{t\,\text{рег}} = 1 - k\,\frac{\left(\gamma\lambda^{\frac{1}{k}} - 1\right) - \beta^{\frac{k-1}{k}}(\gamma - 1)}{\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}(\lambda - 1)}. \qquad (12\text{-}17)$$

В случае предельной степени регенерации, т. е. при $T_3 = T_5$,

$$\gamma\lambda^{\frac{1}{k}} = \frac{T_5}{T_1} = \frac{T_3}{T_1} = \gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}$$

и, следовательно,

$$\lambda = \beta^{k-1}.$$

Подставив это значение λ в выражение для $\eta_{t\text{рег}}$, получим следующее значение термического к. п. д. для предельно-регенеративного цикла:

$$\eta_{t\,\text{рег}}^{\text{макс}} = 1 - k\,\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\gamma_{\text{макс}}\beta^{\frac{k-1}{k}}(\beta^{k-1} - 1)}. \qquad (12\text{-}18)$$

На рис. 12-31 изображены обычный (т. е. без регенерации тепла) и предельно-регенеративный циклы с подводом тепла при $V = \text{const}$ и адиабатическим сжатием воздуха, имеющие одинаковые значения β и $T_{\text{макс}}$, а на рис. 12-32 — те же циклы, но с одинаковыми значениями β и q_1 (и различными $T_{\text{макс}}$).

Для того чтобы регенерация тепла в начальном цикле *12341* была возможна, температура T_4 в конце адиабатического расширения продуктов сгорания должна

быть больше температуры воздуха T_2 на выходе из компрессора, т. е. точка *4* должна лежать выше точки *2* (и правее точки *6*). Поэтому средняя температура отвода тепла в регенеративном цикле будет меньше, чем в цикле без регенерации. Средняя температура подвода тепла в регенеративном цикле будет, наоборот, выше, чем в цикле без регенерации, поскольку подвод тепла происходит на вышележащем участке *53'* изохоры.

Соответственно этому термический к. п. д. цикла в результате регенерации возрастает.

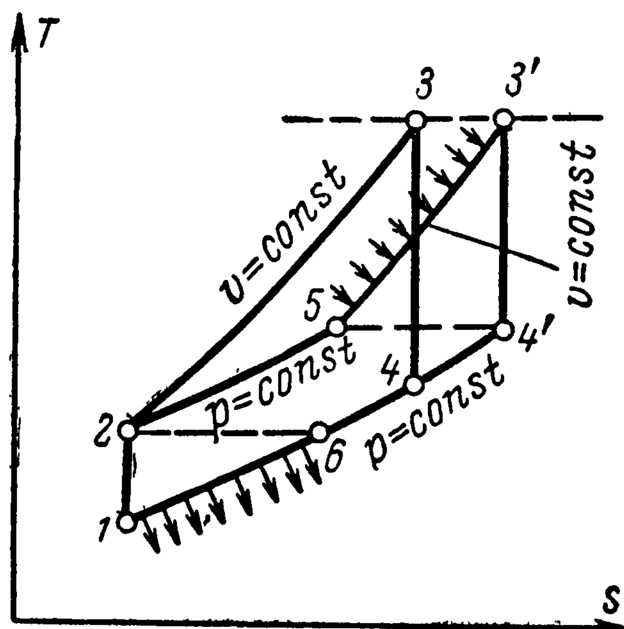


Рис. 12-31.

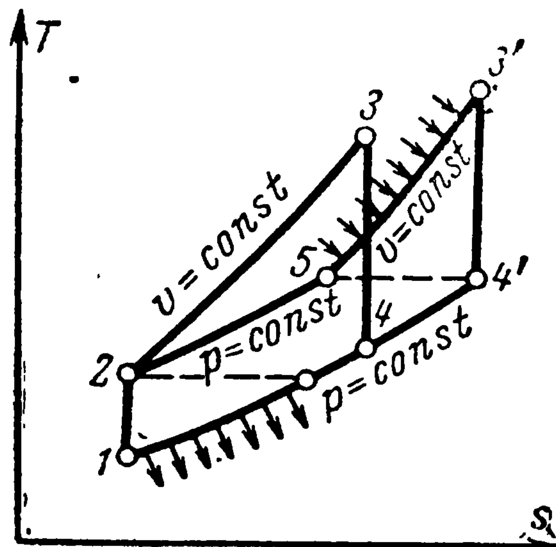


Рис. 12-32.

Применение регенерации увеличивает эффективный к. п. д. установки, а также позволяет уменьшить наибольшее давление в цикле без снижения его экономичности.

ЦИКЛ С ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Как в газотурбинной установке со сгоранием топлива при $p=\text{const}$, в газотурбинной установке со сгоранием топлива при $V=\text{const}$ может быть применимо изотермическое сжатие воздуха в компрессоре.

Соответствующий цикл в координатах $T—s$ представлен на рис. 12-33.

Здесь *12* — изотермическое сжатие воздуха;

23 — подвод тепла при постоянном объеме;

34 — адиабатическое расширение продуктов сгорания;

41 — замыкающий цикл условный изобарический процесс охлаждения отработавших газов до температуры окружающей среды.

Количества подведенного и отведенного тепла q_1 и q_2 составляют:

$$q_1=c_v(T_3-T_2);$$

$$q_2=RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}+c_p(T_4-T_1).$$

Термический к. п. д. цикла равен:

$$\eta_t=1-\frac{q_2}{q_1}=1-\frac{RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}+c_p(T_4-T_1)}{c_v(T_3-T_2)},$$

или

$$\eta_t=1-\frac{RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}+c_pT_1\left(\frac{T_4}{T_1}-1\right)}{c_vT_2\left(\frac{T_3}{T_2}-1\right)}.$$

Имея в виду, что $\frac{R}{c_v}=k-1$, а вследствие изотермического сжатия $T_1=T_2$, найдем:

$$\eta_t=1-\frac{(k-1)\ln\frac{p_2}{p_1}+k\left(\frac{T_4}{T_1}-1\right)}{\frac{T_3}{T_2}-1}.$$

Выразив отношения температур и давлений через β и λ, получим окончательно:

$$\eta_t = 1 - \frac{(k-1)\ln\beta + k\left(\dfrac{\lambda^{\frac{1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} - 1\right)}{\lambda - 1}. \qquad (12\text{-}19)$$

Анализ этого выражения для η_t показывает, что с возрастанием степени добавочного увеличения добавления λ термический к. п. д. повышается; с возрастанием степени повышения давления β термический к. п. д. сначала увеличивается, а затем уменьшается.

На рис. 12-34 дан график зависимости η_t от β и λ при $k=1{,}35$. Возрастание η_t с увеличением λ при постоянном β (т. е. при переходе от цикла *12341* к циклу *123'4'1* на рис. 12-35) объясняется увеличением отношения температур подвода и отвода тепла на участке цикла *33'*.

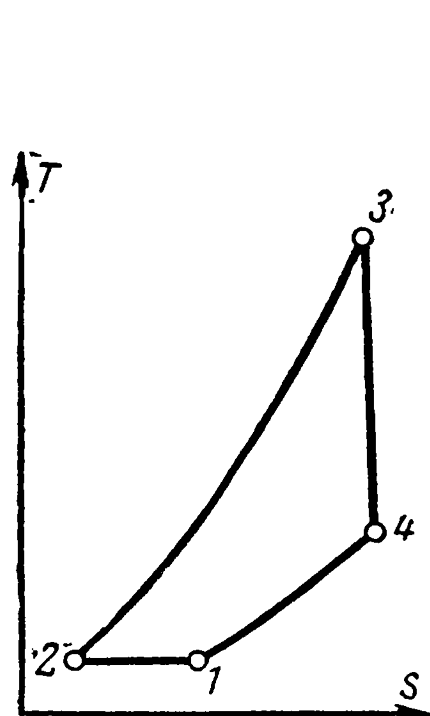


Рис. 12-33.

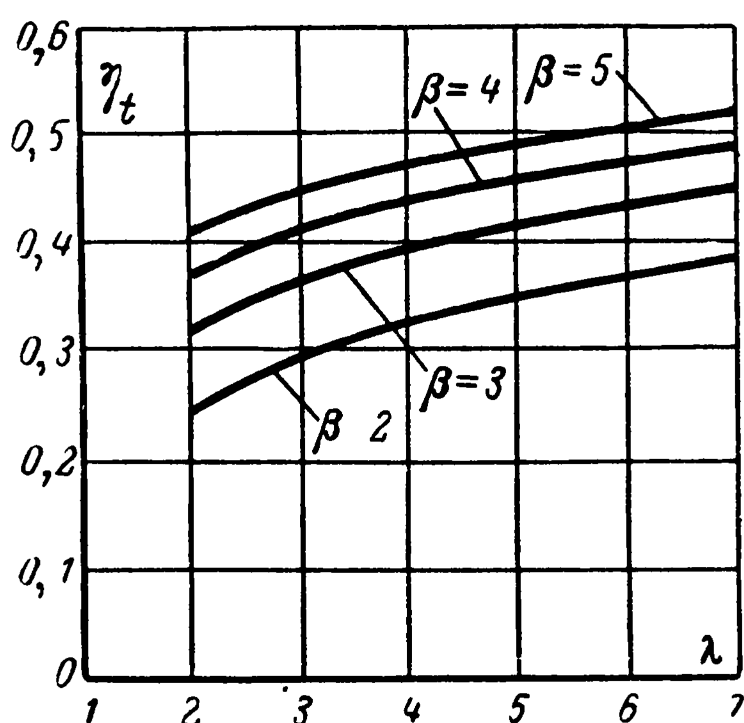


Рис. 12-34.

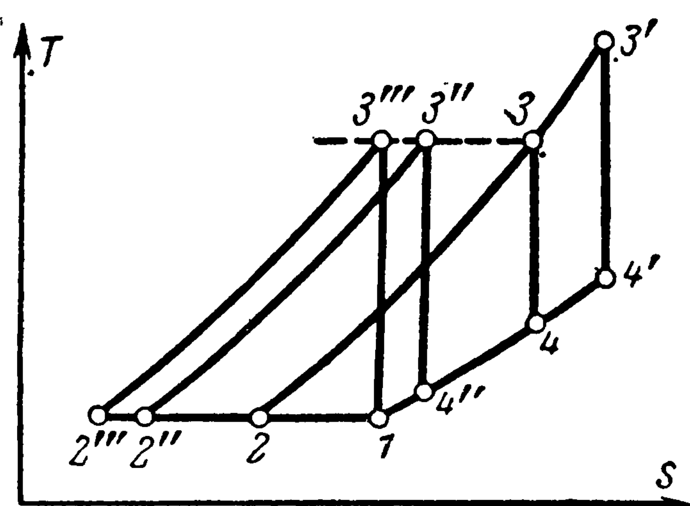


Рис. 12-35.

Чтобы выявить влияние β (при неизменном λ) на термический к. п. д. цикла, сравним средние температуры подвода и отвода тепла в циклах с разными β. Отметим при этом, что постоянство λ в данном случае означает постоянство температуры T_3. Действительно, из уравнения изохоры следует:

$$\lambda = \frac{p_3}{p_2} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_3}{T_1},$$

а так как температура T_1 считается неизменной, то условие $\lambda=\text{const}$ эквивалентно условию $T_3=\text{const}$.

Соответственно этому цикл *12″3″4″1*, имеющий бо́льшую степень повышения давления β по сравнению с циклом *12341*, обладает одинаковым с ним значением λ. Средняя температура подвода тепла в цикле *12″3″4″1* совпадает с соответствующей температурой в цикле *12341*. Средняя температура отвода тепла в цикле *12″3″4″1* меньше, так как точка *4″* лежит ниже, т. е. при более низкой температуре, чем точка *4*. Следовательно, с ростом β при постоянном λ термический к. п. д. цикла возрастает. Однако это возрастание продолжается лишь до того значения $\beta_{\text{макс}}$, при котором точка *4* сольется с точкой *1* (цикл *12‴3‴1*). Дальнейшее возрастание β приведет к уменьшению термического к. п. д., так как при этом начнет понижаться средняя температура подвода тепла при неизменной средней температуре отвода тепла.

Аналогично тому, как это имеет место для нерегенеративных циклов с подводом тепла при $p=\text{const}$, из сравнения циклов с изотермическим и адиабатическим сжатием при одинаковых $p_{\text{макс}}$ и $T_{\text{макс}}$ (рис. 12-36) видно, что

$$\eta_{t,\ 12'2341} < \eta_{t,\ 12341},$$

т. е. термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ и адиабатическим сжатием больше к. п. д. аналогичного цикла с изотермическим сжатием. Действительно, в цикле *12'21* температура отвода тепла равна T_1, а средняя температура подвода тепла меньше T_2; поэтому

$$\eta_{t,\ 12'21} < 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

откуда следует, что

$$\eta_{t,\,12'21} < \eta_{t,\,12341}\,.$$

Но если к. п. д. цикла *12'21*, входящего в состав цикла *12'341*, меньше к. п. д. второй составной части этого цикла (т. е. цикла *12341*), то и весь цикл *12'341* будет иметь меньший к. п. д. по сравнению с к. п. д. цикла *12341*.

Термический к. п. д. цикла газотурбинной установки с подводом тепла при $V=\text{const}$ и изотермическим сжатием может быть существенно повышен путем регенерации тепла.

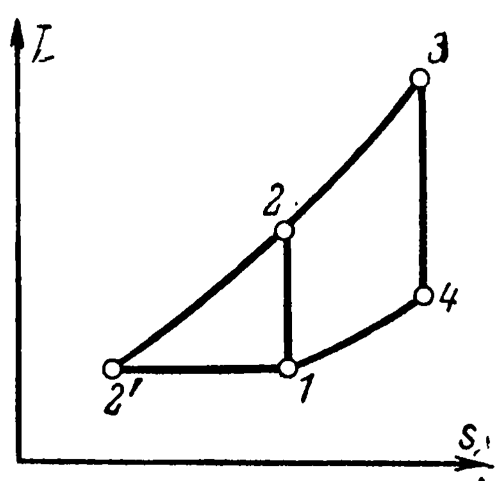


Рис. 12-36.

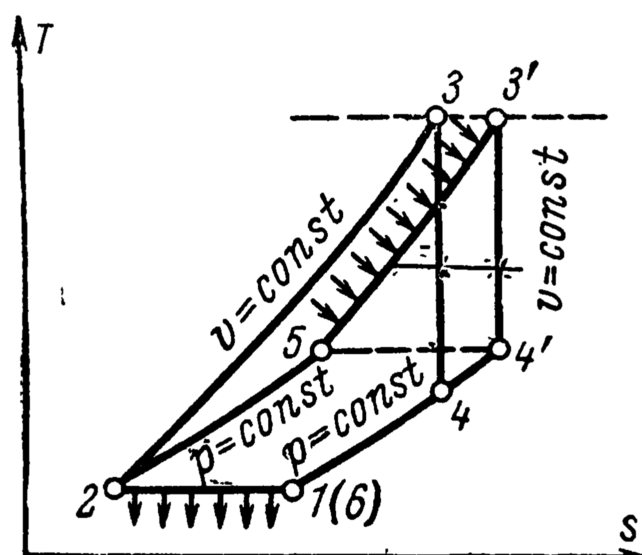


Рис. 12-37.

Это ясно видно из сравнения предельно-регенеративного цикла с циклом без регенерации тепла (рис. 12-37 и 12-38).

Рис. 12-37 относится к тому случаю, когда сравниваемые циклы имеют одинаковые β и $T_{\text{макс}}$, а рис. 12-38 — к циклам с одинаковыми β и q_1.

В регенеративных циклах средняя температура подвода тепла больше, а отвода тепла — меньше и соответственно этому термический к. п. д. выше. В результате регенерации увеличивается также эффективный к. п. д. установки и, кроме того, ста-

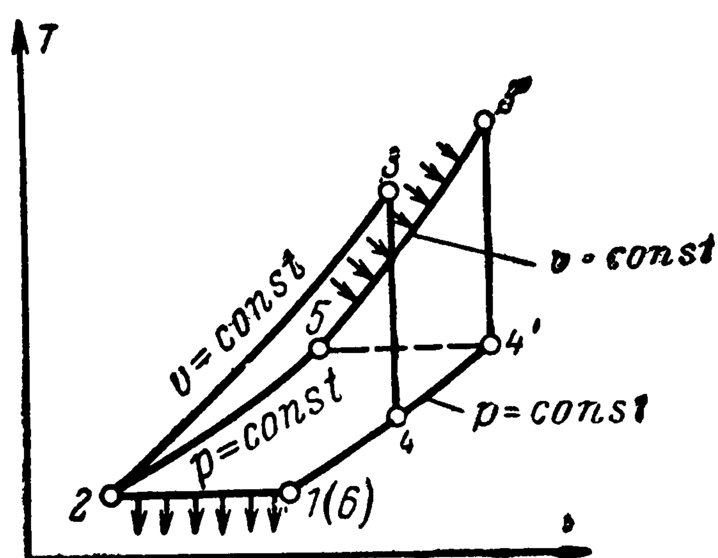


Рис. 12-38.

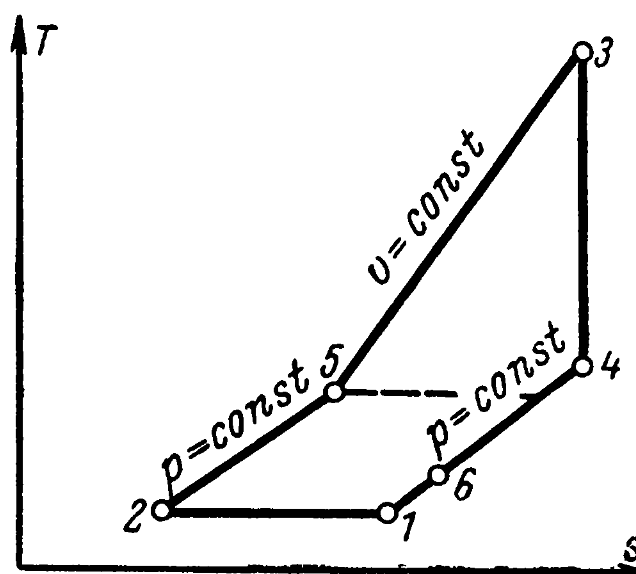


Рис. 12-39.

новится возможным уменьшить максимальное давление в цикле без снижения экономичности установки.

Цикл газотурбинной установки с неполной регенерацией тепла изображен на рис. 12-39. Здесь процесс *25* соответствует изобарическому нагреву сжатого воздуха в регенераторе, а процесс *46* — изобарическому охлаждению продуктов сгорания в регенераторе.

СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ С ПОДВОДОМ ТЕПЛА ПРИ $V=\text{const}$ И ПРЕДЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ С АДИАБАТИЧЕСКИМ И ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Сравниваемые циклы с одинаковыми степенями сжатия и максимальными температурами представлены на рис. 12-40. Очевидно, что у обоих циклов будут одинаковы количества подведенного тепла q_1, поскольку тепло подводится на одном и том же участке *53*; по этой же причине будут равны и средние температуры подвода тепла.

Средняя температура отвода тепла в цикле с изотермическим сжатием, вследствие того что регенерация тепла производится на всем изобарическом участке *41*, а отвод тепла — только на изотермическом участке *12'*, равняется температуре T_1.

В цикле *12341* с адиабатическим сжатием тепло отводится на участке изобары *61* и поэтому средняя температура отвода тепла будет более высокая.

Следовательно, и в данном случае, так же как и в цикле с подводом тепла при $p=\text{const}$, применение регенерации при изотермическом сжатии оказывается более эффективным. Соответственно этому при одном и том же количестве подведенного

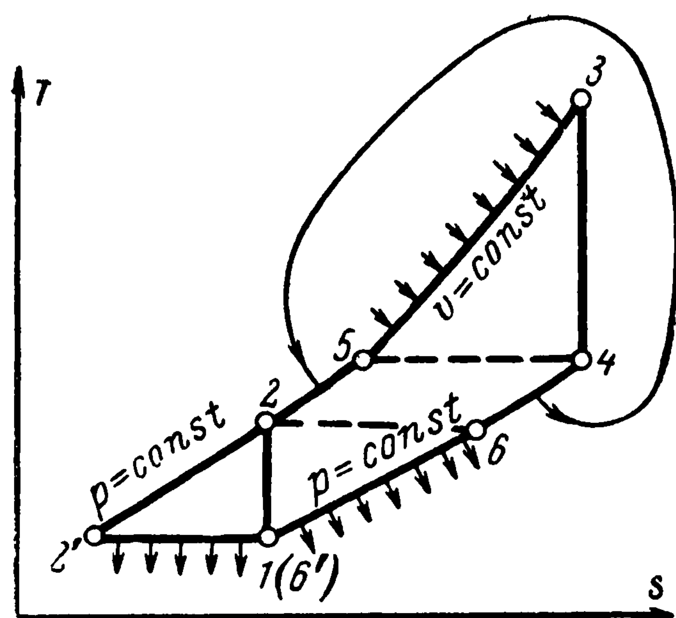


Рис. 12-40.

тепла q_1 удельная полезная работа l' в цикле с изотермическим сжатием будет больше по сравнению с работой в цикле с адиабатическим сжатием на величину площади *12'21*.

12-4. СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННЫХ ДАВЛЕНИИ И ОБЪЕМЕ

Это сравнение целесообразно производить при одинаковых либо β и $T_{\text{макс}}$, либо β и q_2.

На рис. 12-41 изображены циклы *12341* с подводом тепла при $p=\text{const}$ и *123'4'1* с подводом тепла при $V=\text{const}$, имеющие одну и ту же предельную температуру $T_{\text{макс}}(T_{3'}=T_3)$ и одинаковое значение β.

Из сопоставления обоих циклов видно, что средняя температура подвода тепла в обоих циклах одинакова (если только теплоемкости c_p и c_v постоянны, т. е. не меняются с T), а средняя температура отвода тепла в цикле *12341* больше, чем в цик-

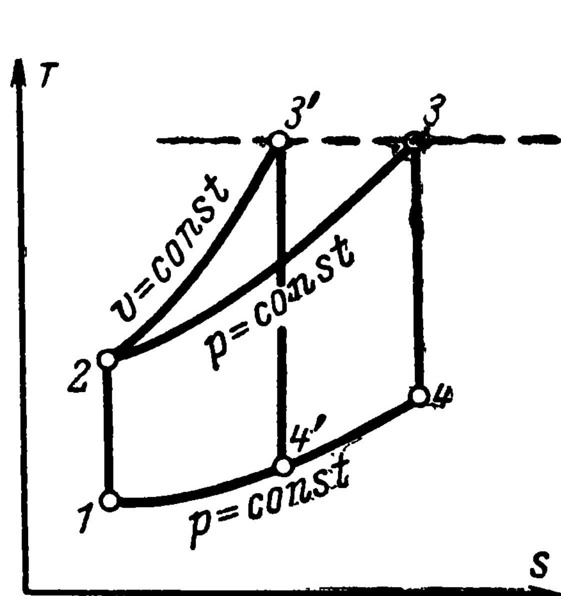


Рис. 12-41.

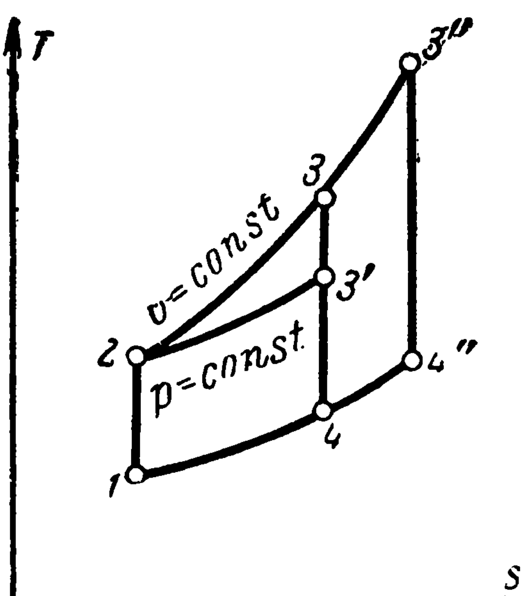


Рис. 12-42.

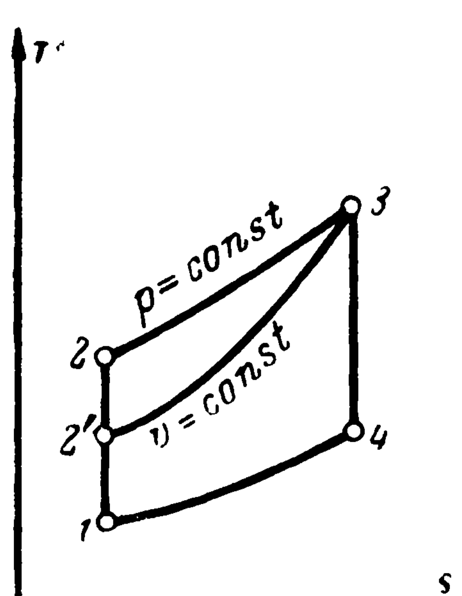


Рис. 12-43.

ле *123'4'1*. Следовательно, цикл с подводом тепла при $V=\text{const}$ имеет при выбранных условиях сравнения более высокий термический к. п. д.

На рис. 12-42 изображены те же циклы при одинаковых β и q_2. Поскольку площадь цикла, т. е. его работа в случае подвода тепла при $V=\text{const}$, оказывается большей, чем при $p=\text{const}$, то, очевидно, и к. п. д. цикла с подводом тепла при $V=\text{const}$ будет больше. Следует отметить, что в обоих рассматриваемых случаях максимальное давление в цикле с изохорическим подводом тепла является более высоким, чем в цикле с изобарическим подводом тепла.

Если оба цикла сравнивать при одинаковых максимальных температурах и давлениях, то, как видно из рис. 12-43, цикл с подводом тепла при $p=\text{const}$ окажется экономичнее (так как в нем $T_{\text{подв}}^{\text{ср}}$ и l больше, а $T_{\text{отв}}^{\text{ср}}$ и q_2 те же самые).

Те же соотношения между термическим к. п. д. обоих циклов сохраняются и в случае изотермического сжатия.

Для окончательного суждения о преимуществах того или иного цикла, кроме термического к. п. д., необходимо учитывать технические и технико-экономические

характеристики соответствующей реальной газотурбинной установки. В частности, следует иметь в виду, что газотурбинная установка, работающая по циклу с изохорическим подводом тепла, из-за наличия системы распределения является значительно более сложной, а сама турбина в такой установке вследствие потерь в клапанах имеет меньший относительный внутренний к. п. д.

Все эти обстоятельства привели к тому, что на практике наибольшее распространение получили газотурбинные установки, работающие по циклу с подводом тепла при $p=\text{const}$, несмотря на то что принципиально циклы с подводом тепла при $V=\text{const}$ являются более выгодными.

12-5. ГАЗОТУРБИННЫЕ УСТАНОВКИ, РАБОТАЮЩИЕ ПО ЗАМКНУТОМУ ЦИКЛУ

В предыдущих параграфах были рассмотрены газотурбинные установки, работающие по так называемому разомкнутому циклу, когда компрессор сжимает сжатый воздух, а продукты сгорания после работы на лопатках турбины выбрасываются в атмосферу.

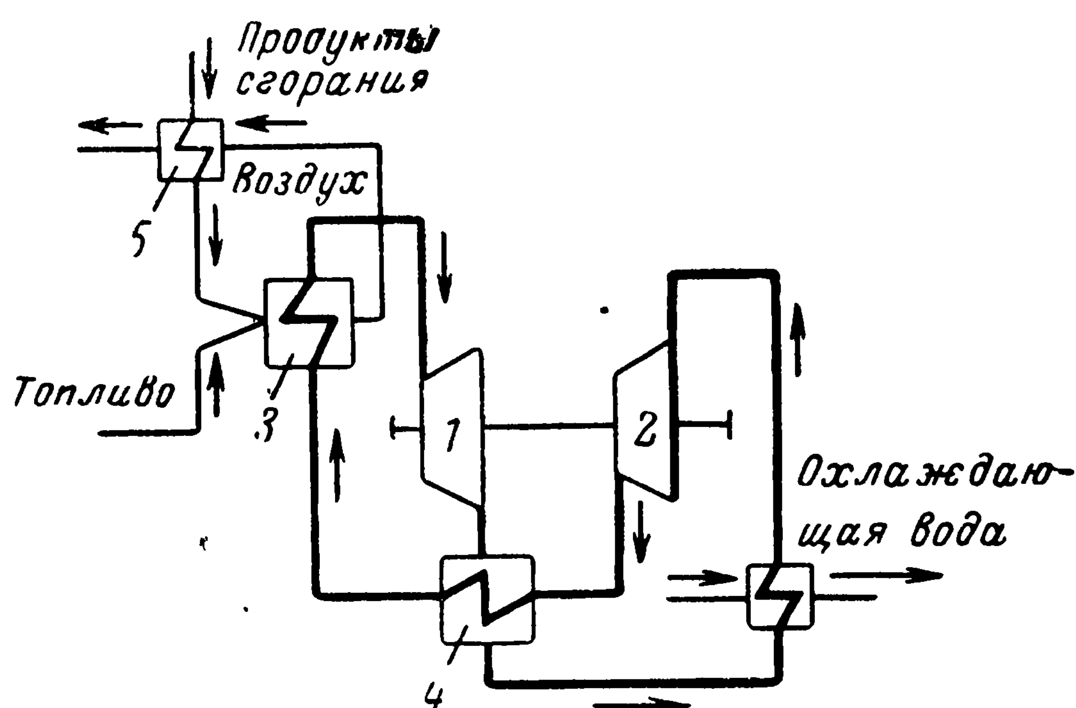


Рис. 12-44.

В этом случае продукты сгорания непосредственно контактируют с рабочими лопатками турбины, следствием чего может явиться их преждевременный износ. Поэтому в газотурбинных установках, работающих по разомкнутому циклу, применяются только такие виды топлива, которые содержат минимальное количество взвешенных твердых частиц — золы, окислов, серы и т. д., т. е. в основном жидкое или газообразное топливо.

Применение твердого топлива или низкосортного жидкого топлива возможно при замкнутом цикле газотурбинной установки, в котором в качестве рабочего тела используется чистый воздух или другой газ, нагреваемый и охлаждаемый на соответствующих участках цикла в поверхностных теплообменниках.

Схема газотурбинной установки, работающей по замкнутому циклу, представлена на рис. 12-44, на которой *1* — турбина, *2* — компрессор, *3* — нагреватель, *4* — регенератор, *5* — подогреватель. Нагревание рабочего газа, например воздуха, производится в нагревателе (газовом котле) горячими продуктами сгорания, образующимися при сжигании топлива в специальной топке. Цикл этой установки аналогичен циклу с подводом тепла при $p=\text{const}$ и изображается так, как показано на рис. 12-12 при адиабатическом сжатии и на рис. 12-16 при изотермическом сжатии.

Замкнутый цикл, кроме возможности использования твердого топлива, обладает еще и другими преимуществами. Так, например, в этом цикле наинизшее давление необязательно должно быть равно атмосферному, но может быть значительно больше его. Поэтому при тех же степенях увеличения давления возможна работа с более высокими дав-

лениями, что приводит к уменьшению объема газа, а следовательно, и габаритов установки. Кроме воздуха, в этих условиях можно применять в качестве рабочих тел также и более тяжелые газы.

Преимуществом замкнутой схемы является также лучшее регулирование установки при работе на переменном режиме. В газотурбинных установках с замкнутой схемой в качестве рабочего тела могут применяться и низкокипящие вещества, например углекислота. В этом случае понижается работа на сжатие; вместо компрессора можно пользоваться насосом, и вся установка в целом может рассматриваться как паротурбинная.

Недостатком газотурбинной установки, работающей по замкнутой схеме, является наличие сравнительно громоздкого газового котла, а также большие габариты теплообменников.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

13-1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Поршневые двигатели внутреннего сгорания вследствие большой удельной мощности, развиваемой ими, компактности, хорошей регулируемости, высокой экономичности и простоты обслуживания в настоящее время широко применяются в автотранспорте и в авиации. Поршневой бензиновый двигатель до самого последнего времени являлся основным типом авиационного мотора.

Несмотря на высокую эффективность поршневых двигателей, поршневая винтомоторная установка все же не может обеспечить значительного увеличения скорости самолета и, в частности, полета со звуковыми и сверхзвуковыми скоростями. Причина этого заключается в том, что тяга, развиваемая поршневой винтомоторной установкой, быстро падает с увеличением скорости полета. Поэтому при большой скорости полета для создания необходимой силы тяги требуется резкое увеличение мощности мотора, что связано с чрезмерным увеличением веса и размеров моторной установки [1].

Так, например, чтобы повысить скорость самолета с 650 до 1 000 *км/ч,* необходимо увеличить мощность мотора примерно в 6 раз, т. е. требуется поршневой мотор мощностью не менее 8 000—10 000 *л. с.,* масса которого составит 5 000—6 000 *кг.* Ясно, что применение двигателя с таким весом на самолете невозможно.

Значительное увеличение скорости самолета может быть достигнуто при переходе к реактивным двигателям, которые способны развивать тягу, достаточную для полета с очень высокими скоростями при весе и размерах установки, во много раз меньших, чем поршневые двигатели.

В реактивном двигателе развиваемая сила тяги есть сила реакции потока газообразных продуктов сгорания, вытекающих с большой скоростью (в несколько раз превышающей скорость полета) из сопла двигателя в окружающую среду.

---

[1] Сила тяги $P_в$, развиваемая винтом, равна:

$$P_в = 736\frac{N_e\eta_в}{w_c}, \ н,$$

где N_e — эффективная мощность мотора, *л. с.*;

$\eta_в$ — к. п. д. винта, убывающий с увеличением скорости полета w_c, *м/сек.*

Следовательно, в реактивном двигателе тепло, получающееся от сгорания топлива, преобразуется в кинетическую энергию газообразных продуктов сгорания и используется непосредственно для получения тяги; поэтому реактивные двигатели в отличие от двигателей с винтовой тягой иногда называют двигателями прямой реакции. Реактивные двигатели по способу осуществления процесса горения топлива подразделяются на:

1) ракетные двигатели, в которых кислород, необходимый для горения, запасен на борту летательного аппарата;

2) воздушные реактивные двигатели, в которых для горения используется атмосферный воздух.

Первыми реактивными двигателями были пороховые ракеты, которые появились впервые в Китае несколько тысяч лет назад.

Основоположником научной теории полета при помощи реактивного двигателя был великий русский ученый — новатор и изобретатель К. Э. Циолковский.

В 1903 г. К. Э. Циолковский опубликовал труд, в котором были впервые в мире сформулированы законы движения ракеты. В этом труде было отмечено важнейшее преимущество ракеты перед другими типами двигателей — независимость ее работы от состояния окружающей среды. Далее Циолковский, исходя из того, что продолжительность полета пороховой ракеты крайне ограничена, впервые предложил реактивный двигатель, работающий на жидком типливе, и подробно рассмотрел его устройство и работу.

К. Э. Циолковскому принадлежит также первенство в изобретении комбинированного воздушно-реактивного двигателя, метода охлаждения жидкостного реактивного двигателя одним из компонентов топлива, специального насоса для подачи жидких горючего и окислителя в камеру сгорания.

В реактивных двигателях сила тяги возникает за счет сгорания топлива, находящегося на борту летательного аппарата, масса которого является, таким образом, переменной величиной, меняющейся во времени.

Законы движения реактивных летательных аппаратов основаны на разработанной в физике и теоретической механике теории движения твердого тела с переменной массой. Согласно этой теории, которая покоится на классических втором и третьем законах Ньютона, окончательный вид дифференциального уравнения движения таков:

$$\frac{d(G\vec{w})}{d\tau}=\vec{F}+\vec{w}_1\frac{d\vec{G}}{d\tau}. \qquad (13\text{-}1)$$

В этом уравнении:

G, *кг* — зависящая от времени τ, *сек*, масса тела;

F, *н* — главный вектор внешних сил, действующих на тело;

$\vec{w}$, *м/сек* — вектор скорости движения тела;

$\vec{w}_1$, *м/сек* — вектор абсолютной скорости отделяющейся от тела или присоединяющейся к нему массы dG, *кг*.

Если продифференцировать по τ произведение $G\vec{w}$, получается следующее уравнение:

$$G\frac{d\vec{w}}{d\tau}=\vec{F}+(\vec{w}_1-\vec{w})\frac{dG}{d\tau}. \qquad (13\text{-}2)$$

Второй член правой части (13-2) имеет размерность силы и называется реактивной силой $\vec{F}_р$. Таким образом, вектор ускорения движения

тела равен:

$$\frac{d\vec{w}}{d\tau} = (\vec{F} + \vec{F}_{\Gamma}) \frac{1}{G}, \qquad (13\text{-}3)$$

где $\vec{F}_{\Gamma} = (\vec{w}_1 - \vec{w}) \frac{dG}{d\tau}$.

Разность векторов $\vec{w}_1 - \vec{w}$ есть вектор относительной скорости (т. е. скорости относительно движущегося тела) отделяющейся массы: $\vec{w}_1 - \vec{w} = \vec{w}_2$. Таким образом, окончательно получаем выражение для вектора реактивной силы:

$$\vec{F}_p = \vec{w}_2 \frac{dG}{d\tau}. \qquad (13\text{-}4)$$

РАКЕТНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

К ракетным двигателям относятся пороховые и жидкостные реактивные двигатели.

Двигатели первого типа используют твердое топливо — порох, имеющий в своем составе необходимый для горения кислород.

Топливом для жидкостных реактивных двигателей служат: водород и соединения водорода с углеродом, твердые металлы с малой атомной массой (литий, бор) и их соединения с водородом. В качестве окислителей используются жидкий кислород, перекись водорода, азотная кислота.

Уравнениями движения ракеты являются приведенные выше уравнения (13-1) и (13-2), в которых под $\vec{w}_2 = \vec{w}_1 - \vec{w}$ следует подразумевать вектор скорости истечения продуктов сгорания топлива из сопла ракеты, а под производной $dG/d\tau$ — постоянную скорость уменьшения массы ракеты за счет выгорания топлива и расхода окислителя. Очевидно, что $dG/d\tau = G_{сек}$, *кг/сек,* где $G_{сек}$ есть секундный расход продуктов сгорания, вытекающих из сопла.

Таким образом, модуль вектора силы тяги ракеты равен:

$$F_p = G_{сек} w_2, \text{ н}. \qquad (13\text{-}5)$$

Сила тяги направлена, разумеется, в сторону, противоположную вектору скорости истечения $\vec{w}_2$.

Для того чтобы дать понятие о методике вывода общей формулы (13-1), сделаем более простой вывод уравнения движения ракеты, движущейся ускоренно в безвоздушном пространстве в состоянии невесомости. В этих условиях $\vec{F} = 0$, $dG < 0$.

Составим следующую табличку:

	В момент τ	В момент $\tau + d\tau$
Скорость ракеты	$\vec{w}$	$\vec{w} + d\vec{w}$
Масса	G	$G + dG$
Количество движения	$G\vec{w}$	$(G + dG)(\vec{w} + d\vec{w})$

Кроме того, вытекающая за время $d\tau$ из сопла ракеты масса продуктов сгорания — dG, имеющая абсолютную скорость на выходе из сопла, равную $\vec{w}_1 = \vec{w} + \vec{w}_2$, создает количество движения $-\vec{w}_1 dG = -(\vec{w} + \vec{w}_2) dG$.

По закону сохранения количества движения

$$G\vec{w} = (G + dG)(\vec{w} + d\vec{w}) - (\vec{w} + \vec{w}_2) dG.$$

Раскрыв скобки, произведя сокращения и приравняв нулю произведение $dGd\vec{w}$, получим после дифференцирования по τ:

$$G\frac{d\vec{w}}{d\tau}=\vec{w}_2\frac{dG}{d\tau}=\vec{F}_{\text{р}}.$$

Таким образом, мы получили уравнение (13-4). Переходя далее к скалярной форме записи

$$G\frac{dw}{d\tau}=-w_2\frac{dG}{d\tau},$$

разделяя переменные и сокращая снова на $d\tau$, получаем:

$$\frac{dw}{w_2}=-\frac{dG}{G}.$$

Если считать, что в момент запуска двигателя, когда $\tau=0$, ракета движется с постоянной скоростью w_0 и имеет массу G_0, то интегрирование в пределах от w_0 до w и от G_0 до G приводит к выражению

$$w=w_0+w_2\ln\frac{G_0}{G}. \qquad (13\text{-}6)$$

Уравнение (13-6) называется уравнением К. Э. Циолковского.

Если отсчет времени вести от момента старта ракеты с земли ($w_0=0$), то после потенцирования уравнения (13-6) получится:

$$\frac{G}{G_0}=e^{-\frac{w}{w_2}}. \qquad (13\text{-}7)$$

Если, наконец, учесть действие силы земного притяжения, то окажется, что

$$\frac{G}{G_0}=e^{-\frac{w}{w_2}}e^{-\frac{g\tau}{w_2}}. \qquad (13\text{-}8)$$

Здесь g — уменьшающееся с высотой ускорение силы тяжести.

Формулы (13-7) и (13-8) позволяют сделать несколько интересных выводов о режиме полета ракеты, в частности о том, что скорость движения ракеты вблизи земной поверхности должна быть большой и особенно большой в разреженных слоях атмосферы.

Кстати, следует напомнить о том, что, для того чтобы вывести ракету за пределы действия поля сил тяжести, необходимо, как это доказывает механика, достичь так называемой второй космической скорости, равной 11,18 *км/сек*, тогда как для вывода на орбиту спутника земли достаточно первой космической скорости 7,91 *км/сек*.

Подробности о режимах движения ракеты увели бы нас слишком далеко от предмета книги [1].

ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Воздушно-реактивные двигатели в зависимости от способа сжатия воздуха, поступающего в камеру сгорания, разделяются на бескомпрессорные (со сжатием воздуха только за счет скоростного напора воздушного потока) и компрессорные.

---

[1] Желающих ознакомиться с этими подробностями мы адресуем к специальным курсам реактивных двигателей. Некоторые дополнительные к изложенному выше сведения можно получить в переведенной с немецкого (ФРГ) книге Э. Шмидта «Введение в техническую термодинамику», изд-во «Энергия», 1965.

В некоторых случаях употребляют двигатели с комбинированной тягой, образуемой силой реакции потока газов, вытекающих из двигателя, и тяги, создаваемой воздушным винтом.

В воздушно-реактивном двигателе кинетическая энергия истекающей из двигателя струи газов передается летательному аппарату и переходит в энергию его движения не полностью, т. е. используется лишь частично.

Движение воздушно-реактивного двигателя описывается общими уравнениями (13-1) — (13-4). Следует только заметить, что вектор $\vec{F}_{р}$ движущей самолет реактивной силы является суммой двух векторов реактивных сил: силы $\vec{F}_{р.воз}$, возникающей в результате поступления в двигатель воздуха, и силы $\vec{F}_{р,\, п.с}$, которая создается при вытекании из сопла продуктов сгорания. Согласно (13-4)

$$\vec{F}_{р.воз} = \vec{w}_{воз} \frac{dG_{воз}}{d\tau}; \quad F_{р,\, п.с} = \vec{w}_{п.с} \frac{d}{d\tau}(G_{топ} + G_{воз}).$$

В этих формулах векторы относительных скоростей $\vec{w}_{воз}$ и $\vec{w}_{п.с}$ направлены в одну и ту же сторону, противоположную вектору скорости движения самолета; производные

$$\frac{dG_{воз}}{d\tau} > 0 \text{ и } \frac{d}{d\tau}(G_{топ} + G_{воз}) < 0.$$

Суммарная реактивная сила

$$\vec{F}_{р} = \vec{F}_{р.\, п.с} + \vec{F}_{р.воз} = \vec{w}_{п.с} \frac{d}{d\tau}(G_{топ} + G_{воз}) + \vec{w}_{воз} \frac{dG_{воз}}{d\tau}$$

или в проекциях на координатную ось, положительное направление которой совпадает с направлением движения самолета (с учетом знаков производных)

$$F_{р} = w_{п.с}(G^{сек}_{воз} + G^{сек}_{т}) - w_{воз} G^{сек}_{воз}.$$

Так как $w_{воз}$ численно равна скорости самолета w, то окончательно сила тяги равна:

$$F_{р} = w_{п.с}(G^{сек}_{воз} + G^{сек}_{т}) - w G^{сек}_{воз}. \tag{13-9}$$

Полезная мощность, т. е. мощность, затрачиваемая на движение самолета, равна произведению силы тяги на скорость самолета. Следовательно,

$$N_{п} = F_{р} w = (G^{сек}_{воз} + G^{сек}_{топ}) w_{п.с} w - G^{сек}_{воз} w^2. \tag{13-10}$$

Располагаемая мощность $N_{расп}$ реактивного газового потока, вытекающего из сопла двигателя, составляет:

$$N_{расп} = (G^{сек}_{воз} + G^{сек}_{топ}) \frac{w^2_{п.с}}{2} - G^{сек}_{воз} \frac{w^2}{2}. \tag{13-11}$$

Отношение $N_{п}/N_{расп}$ носит название **внешнего** к. п. д. летательного аппарата $\eta_{внеш}$. Очевидно, что

$$\eta_{внеш} = \frac{(G^{сек}_{воз} + G^{сек}_{топ}) w_{п.с} w - G^{сек}_{воз} w^2}{(G^{сек}_{воз} + G^{сек}_{топ}) \frac{w^2_{п.с}}{2} - G^{сек}_{воз} \frac{w^2}{2}}.$$

Это выражение можно преобразовать:

$$\eta_{внеш} = \frac{2}{1 + \frac{w_{п.с}}{w}} \left[1 + \frac{G^{сек}_{топ}/G^{сек}_{воз}}{(1 + G^{сек}_{топ}/G^{сек}_{воз}) \frac{w_{п.с}}{w} - \frac{w}{w_{п.с}}} \right]. \tag{13-12}$$

Так как второй член в квадратных скобках невелик, то без ощутимой ошибки (с точностью примерно до 1%) можно считать, что

$$\eta_{\text{Eвнеш}}=\frac{2}{1+\frac{w_{\text{п.с}}}{w}}. \qquad (13\text{-}13)$$

Эта формула совпадает с точной формулой для винтового самолета

$$\eta_{\text{Eвнеш}}=\frac{2}{1+\frac{w_{\text{воз,винт}}}{w}},$$

в которой $w_{\text{воз, винт}}$ есть скорость отбрасываемого винтом воздуха относительно самолета.

Внешний к. п. д. не характеризует полностью экономичность работы реактивного летательного аппарата, так как он не показывает, насколько полно использована теплота сгорания топлива при создании располагаемой работы потока газов, вытекающих из сопла. Необходимо ввести еще один к. п. д., который учитывает полноту использования тепла топлива:

$$\eta_t=\frac{N_{\text{расп}}}{G_{\text{топ}}^{\text{сек}}Q_{\text{н}}^{\text{р}}}. \qquad (13\text{-}14)$$

Здесь $Q_{\text{н}}^{\text{р}}$ — низшая теплота сгорания 1 *кг* топлива.

В отличие от внешнего этот к. п. д. иногда называют внутренним к. п. д. реактивного двигателя.

Произведение $\eta_t\eta_{\text{внеш}}=\eta$ дает возможность учесть потери при преобразовании тепла топлива в энергию движения; очевидно, что $\eta=$ $=N_{\text{п}}/G_{\text{топ}}^{\text{сек}}Q_{\text{н}}^{\text{р}}$.

Записывая значение η_t, мы не учитывали потерь на трение, чисто газодинамических потерь (из-за наличия скачков уплотнения), потерь тепла в окружающую среду, неполноты сгорания топлива. Поэтому η_t есть теоретический максимально возможный к. п. д. Он соответствует термическому к. п. д. цикла, в котором происходит преобразование тепла, переданного от теплоотдатчика рабочему телу, в работу. Работа в общей формуле $\eta_t=l'/q_1$ соответствует располагаемой мощности в формулах (13-11) и (13-14), так как термодинамический цикл, как это будет пояснено ниже, начинается в момент входа воздуха в диффузор двигателя и кончается охлаждением продуктов сгорания во внешней среде. Преобразование же части располагаемой работы потока газов, вытекающих из сопла, в полезную энергию движения самолета происходит за пределами цикла и учитывается внешним к. п. д.

13-2. ЦИКЛ РЕАКТИВНОГО ДВИГАТЕЛЯ, РАБОТАЮЩЕГО НА ЖИДКИХ ОКИСЛИТЕЛЯХ

Схема жидкостного реактивного двигателя представлена на рис. 13-1. Жидкое топливо и жидкий окислитель подаются в камеру сгорания *1* при помощи питательных насосов *2*. Горение топлива происходит при постоянном давлении (что является наиболее простым) с постоянно открытым соплом *3*. Газообразные продукты сгорания, расширяясь в сопле и вытекая из него с большой скоростью, создают необходимую для движения летательного аппарата силу тяги.

Так как в рассматриваемых двигателях и топливо и окислитель подаются в камеру сгорания в жидком виде, то вместо предваритель-

ного сжатия газообразной рабочей смеси или воздуха, как это имело место в двигателях внутреннего сгорания и газотурбинных установках, здесь происходит сжатие и нагнетание рабочих веществ в жидкой фазе. Цикл жидкостного реактивного двигателя в координатах $p—v$ изображен на рис. 13-2.

Линия *12* соответствует процессу сжатия (нагнетания) жидких компонентов. Ввиду пренебрежимо малого объема жидкости по сравнению с объемом продуктов сгорания и малой сжимаемости жидкости нагнетание можно считать изохорическим процессом, графически совпадающим с осью ординат. Линия *23* представляет процесс подвода тепла в результате сгорания топлива при $p=\text{const}$. Процесс, обозначенный линией *34*, соответствует адиабатическому расширению про-

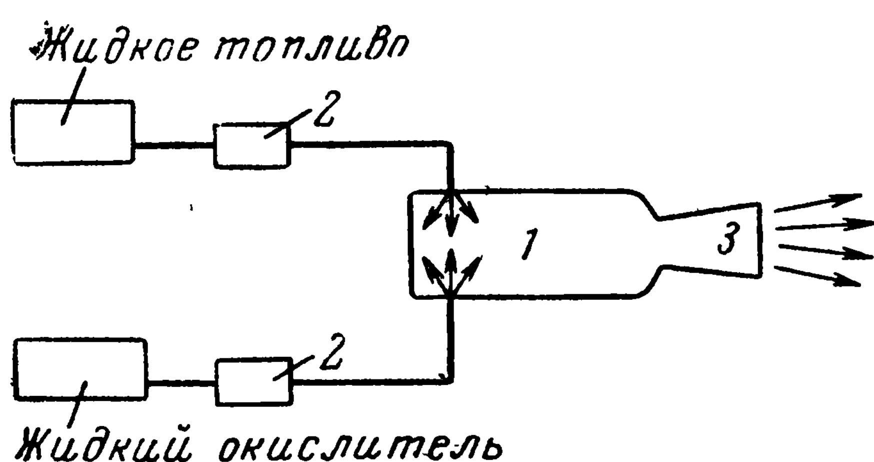


Рис. 13-1.

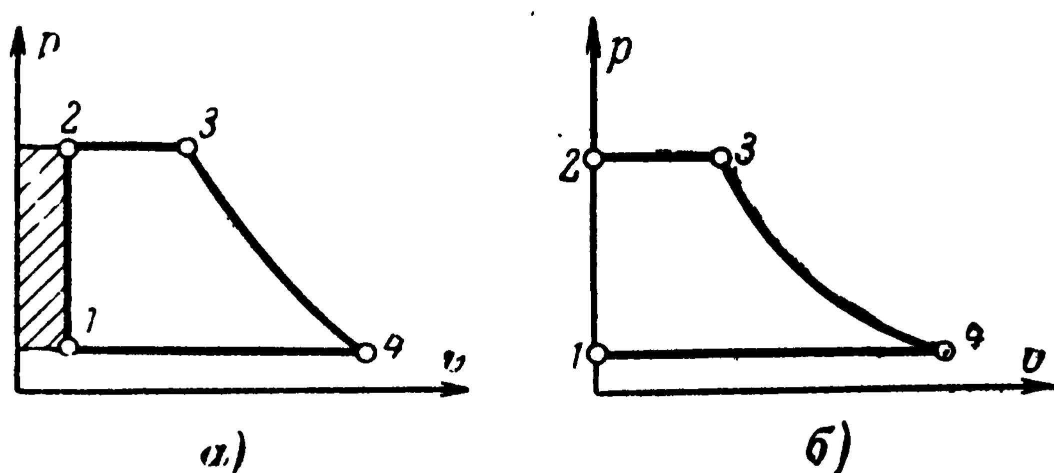


Рис. 13-2.

дуктов сгорания в сопле. Изобарический процесс *41*, условно замыкающий цикл, соответствует отдаче тепла в окружающую среду газами, выходящими из сопла.

Термический к. п. д. цикла жидкостного реактивного двигателя подсчитывается по общей формуле

$$\eta_t = \frac{l'}{q_1}.$$

Здесь l' есть полезная внешняя работа цикла, равная разности работы адиабатического расширения газообразных продуктов сгорания $l'_{34} = (i_3 - i_4)$ и работы $l'_н$, затрачиваемой на привод насосов; так как топливо и жидкий окислитель практически несжимаемы, то $l'_н$ будет равна $(p_2 - p_1) v_1$, причем, вследствие того что процесс в насосе может считаться адиабатическим,

$$(p_2 - p_1) v = (i_2 - i_1).$$

Следовательно,

$$l' = (i_3 - i_4) - (p_2 - p_1) v_1.$$

Подведенное в цикле тепло q_1, равное теплоте сгорания топлива при $p_1 = p_2$, составляет:

$$q_1 = i_3 - i_2 = (i_3 - i_1) - (i_2 - i_1) = i_3 - i_1 - (p_2 - p_1) v_1,$$

поэтому

$$\eta_t = \frac{i_3 - i_4 - (p_2 - p_1) v_1}{i_3 - i_1 - (p_2 - p_1) v_1}. \tag{13-15}$$

Если пренебречь затрачиваемой на привод жидкостных насосов работой (что вполне допустимо, так как вследствие малой величины удельного объема жидкости работа насоса вообще незначительна), то получим:

$$\eta_t = \frac{i_3 - i_4}{i_3 - i_1}.$$

Так как процесс *34* есть процесс изоэнтропического расширения продуктов сгорания в сопле ракеты, то работа за цикл $l' \approx i_3 - i_4 = 1/2 (w_4^2 - w_3^2)$ теоретически равняется располагаемой работе в процессе истечения.

Скорость w_3 на выходе из камеры сгорания сравнительно мала, поэтому с небольшой погрешностью можно записать:

$$\eta_t = \frac{w_4^2}{2q_1}. \qquad (13\text{-}16)$$

Давление в камере сгорания жидкостного реактивного двигателя обычно составляет 20—25 *бар*, а скорость истечения газа w_4 колеблется в пределах 2 100—2 400 *м/сек*.

Достоинствами жидкостного реактивного двигателя являются независимость его работы от состояния окружающей среды, возможность полетов в безвоздушном пространстве, полная независимость тяги от скорости полета и, следовательно, возрастание мощности с увеличением скорости полета, простота конструкции и малая удельная масса (масса установки на 1 *кг* тяги).

Удельная масса современного жидкостного реактивного двигателя в 15—20 раз меньше, чем поршневого.

Недостатками жидкостных реактивных двигателей являются сравнительно низкая экономичность и ограниченный радиус действия самолета из-за необходимости иметь на самолете большие запасы не только топлива, но и окислителя.

13-3. ЦИКЛ БЕСКОМПРЕССОРНОГО ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНОГО ДВИГАТЕЛЯ

Бескомпрессорные воздушно-реактивные двигатели делятся на прямоточные (сгорание топлива при $p=\text{const}$) и пульсирующие (сгорание топлива при $v=\text{const}$).

Оба типа двигателей работают лишь в набегающем потоке воздуха; поэтому летательные аппараты с этими двигателями нуждаются в принудительном запуске, который осуществляется при помощи стартовых жидкостных реактивных двигателей или пороховых ракет, а также специальных катапульт.

ПРЯМОТОЧНЫЙ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ (СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ $p=\text{const}$)

Для предварительного сжатия воздуха в бескомпрессорном прямоточном двигателе используется скоростной напор, создаваемый поступательным движением летательного аппарата.

В зависимости от скорости движения летательного аппарата возможны две схемы воздушно-реактивного двигателя: для сверхзвуковых скоростей и для дозвуковых скоростей полета.

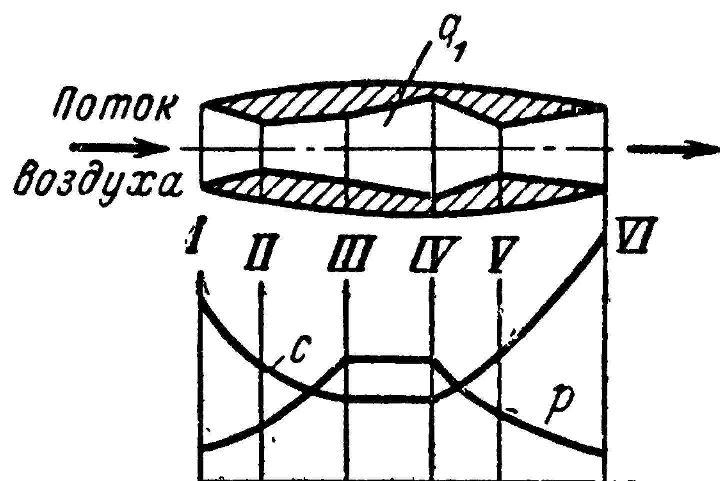


Рис. 13-3.

Схема воздушного реактивного двигателя для сверхзвуковых скоростей полета и характер изменения давления и скорости газового потока внутри двигателя показаны на рис. 13-3. В сечении *I* воздух поступает в канал двигателя со сверхзвуковой скоростью. Состояние воздуха в сечении *I* совпадает с состоянием атмосферного воздуха на данной высоте. Как было показано в гл. 7, для осуществления сжатия газа, движущегося со скоростью, большей скорости звука, канал должен сначала суживаться, а затем расширяться в направлении потока. В соответствии с этим канал воздушно-реактивного двигателя на участке *I II* суживается; скорость потока на участке *I II* уменьшается до звуковой, а давление увеличивается до критического значения ($p_{кр}$).

В расширяющейся части канала *II III*, являющейся диффузором, происходит дальнейшее уменьшение скорости потока и увеличение давления воздуха. В сечении *III* сжатие заканчивается; поток в этом сечении обладает минимальной скоростью. На участке *III IV* канала (камера сгорания двигателя) происходит сгорание впрыскиваемого топлива с выделением тепла q_1.

Постоянство давления в камере сгорания обеспечивают соответствующими размерами сечения канала на участке *III IV*. После сечения *IV* происходят расширение газа и увеличение скорости потока.

Так как поток на выходе из камеры сгорания является дозвуковым, то канал двигателя сначала суживается (участок *IV V*), а затем расширяется (участок *V VI*). В сечение *V* поток обладает скоростью звука *c*, соответствующей параметрам газа в этом сечении.

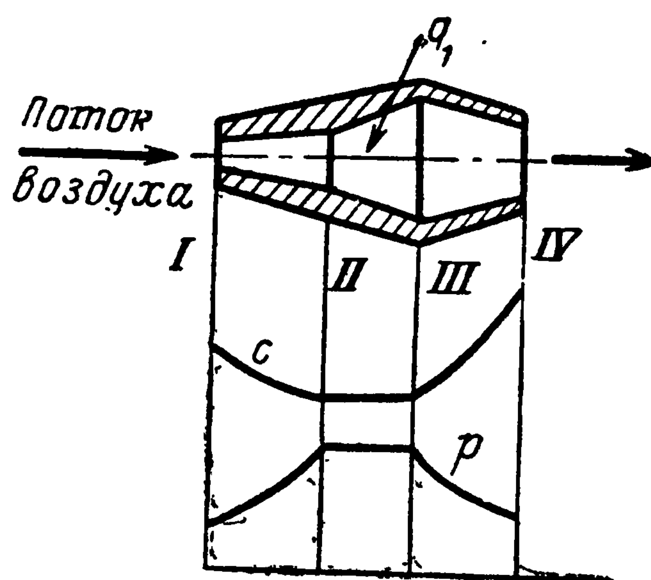


Рис. 13-4.

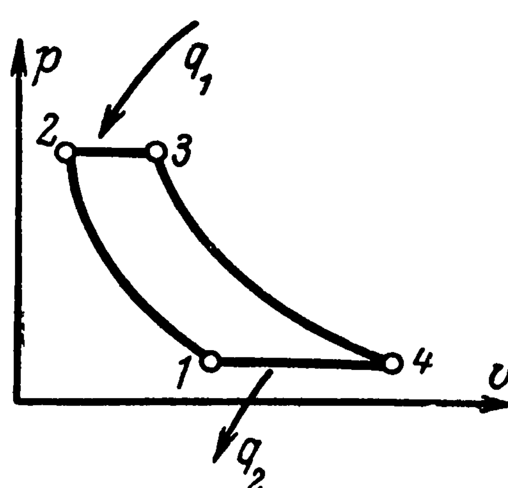


Рис. 13-5.

В выходной части сопла *V VI* происходит дальнейшее уменьшение давления от критического до давления окружающей среды p_0 в сечении *VI*. Соответственно скорость возрастает от критической скорости в сечении *V* до сверхзвуковой в сечении *VI*.

Схема воздушно-реактивного двигателя для дозвуковых скоростей полета и характер изменения давления газа и скорости потока показаны на рис. 13-4. Надобность в первом — суживающемся — участке канала и последующем — расширяющемся — в этом случае отпадает, так как сжатие газа начинается со скорости, меньшей скорости звука, а расширение кончается при дозвуковой скорости.

Теоретический цикл воздушно-реактивного двигателя представлен в p—v координатах на рис. 13-5. Линия *1 2* соответствует процессу сжатия набегающего потока воздуха в диффузоре при движении летательного аппарата с большой скоростью, линия *2 3* — изобарическому процессу подвода тепла при сгорании топлива, линия *3 4* — адиабатическому расширению продуктов сгорания в сопле, линия *4 1* — охлаждению удаленных в атмосферу продуктов сгорания до температуры окружающей среды.

Как видно из рис. 13-5, воздушно-реактивный двигатель со сгоранием топлива при $p=\text{const}$ работает по такому же циклу, как и газотурбинная установка с изобарическим сгоранием топлива. Соответственно этому термический к. п. д. цикла воздушно-реактивного двигателя с подводом тепла при $p=\text{const}$ будет равен:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}, \tag{13-17}$$

где $\beta = p_2/p_1$ — степень увеличения давления воздуха в диффузоре. Предполагается, что рабочий газ обладает свойствами идеального газа.

Степень увеличения давления, а следовательно, и экономичность двигателя возрастают с увеличением скорости полета.

При скоростях 600—800 *км/ч* термический к. п. д. прямоточного двигателя не превышает 2—4%; при сверхзвуковых скоростях к. п. д. и экономичность двигателя существенно возрастают. При больших скоростях полета, превышающих скорость звука в 2 и более раз, прямоточный воздушный реактивный двигатель является наиболее экономичным.

Термический к. п. д. можно записать иным способом:

$$\eta_t = \frac{i_3 - i_4 - (i_2 - i_1)}{q_1} = \frac{w_4^2 - w_3^2 - (w_1^2 - w_2^2)}{2q_1}.$$

Профиль камеры сгорания выбирается так, чтобы скорости течения газа в ней были приблизительно постоянными. Поэтому разностью $w_2^2 - w_3^2$ можно пренебречь; тогда формула приобретет вид:

$$\eta_t \approx \frac{w_4^2 - w_1^2}{2q_1}.$$

Здесь в числителе — располагаемая работа рабочего тела (условно принятого однородным и неизменным по массе), протекающего через проточную часть двигателя, а в знаменателе — подведенное от теплоотдатчика тепло. Таким образом, мы видим, что термический к. п. д. цикла воздушно-реактивного двигателя действительно соответствует внутреннему к. п. д., записанному в виде формулы (13-14).

Преимущество прямоточного двигателя состоит в простоте конструкции и его малом весе. В настоящее время двигатели этого типа используются в качестве вспомогательных для достижения самолетом больших скоростей полета.

ПУЛЬСИРУЮЩИЙ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ (СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ V=const)

Для осуществления процесса горения топлива при постоянном объеме необходимо иметь распределительное клапанное устройство, при помощи которого можно в требуемый момент разобщать камеру сгорания от диффузора и выхлопного сопла. В остальном схема работы воздушно-реактивного двигателя со сгоранием топлива при V=const аналогична схеме двигателя со сгоранием топлива при p=const.

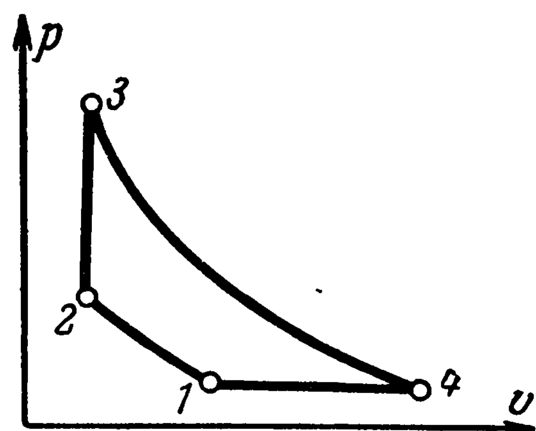


Рис. 13-6.

На рис. 13-6 изображен в координатах p—v цикл воздушно-реактивного двигателя с подводом тепла при V=const. Процесс *1 2* соответствует сжатию воздуха в диффузоре при движении самолета.

В состоянии, изображаемом точкой *2*, камера сгорания разобщается путем закрытия клапана от диффузора и производится воспламенение топлива (при помощи электросвечи). Процесс *2 3* соответствует изохорическому подводу тепла к рабочему телу при сгорании топлива. По окончании сгорания топлива открывается клапан, отделяющий камеру сгорания от выхлопного сопла, и в процессе *3 4* происходит адиабатическое расширение продуктов сгорания в сопле. Процесс *4 1* условно соответствует выбросу в атмосферу и охлаждению в ней продуктов сгорания, происходящему при постоянном давлении, равном атмосферному.

Цикл пульсирующего воздушно-реактивного двигателя с подводом тепла при V=const не отличается от цикла газотурбинной установки

с изохорическим сгоранием топлива, и поэтому термический к. п. д. его равен [см. уравнение (12-16)]:

$$\eta_t = 1 - \frac{k\left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1\right)}{(\lambda - 1)\,\beta^{\frac{k-1}{k}}}, \tag{13-18}$$

где $\beta = p_2/p_1$ — степень увеличения давления;

$\lambda = p_3/p_2$ — степень добавочного увеличения давления.

Пульсирующий воздушно-реактивный двигатель вследствие значительно большей величины давления в конце процесса сгорания топлива имеет повышенный (по сравнению с прямоточным двигателем) термический к. п. д., что позволяет применять этот двигатель при меньших скоростях полета. В связи с усложнением конструкции и большими давлениями в камере сгорания удельная масса пульсирующих реактивных двигателей несколько выше, чем прямоточных.

Наибольшая сила тяги развивается прямоточным воздушно-реактивным двигателем, который пригоден для полетов с большими сверхзвуковыми скоростями (более чем в 2—3 раза превышающими скорость звука).

13-4. КОМПРЕССОРНЫЕ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Наиболее распространенным типом компрессорных воздушно-реактивных двигателей является турбореактивный двигатель, широко применяемый в настоящее время в скоростной авиации (для скоростей полета 800 *км/ч* и более).

Схема турбореактивного двигателя приведена на рис. 13-7. В этом двигателе предварительное сжатие воздуха осуществляется как за счет скоростного напора, так и при помощи осевого компрессора, приводимого в движение газовой турбиной (с которой он имеет общий вал).

Набегающий поток воздуха в диффузоре несколько тормозится, вследствие чего давление воздуха повышается. Из диффузора воздух подается для дальнейшего сжатия в компрессор, а из него — в камеру сгорания, в которой происходит сжигание впрыскиваемого жидкого топлива.

Процесс сгорания топлива теоретически должен происходить при постоянном давлении, однако из-за имеющихся потерь давление вдоль

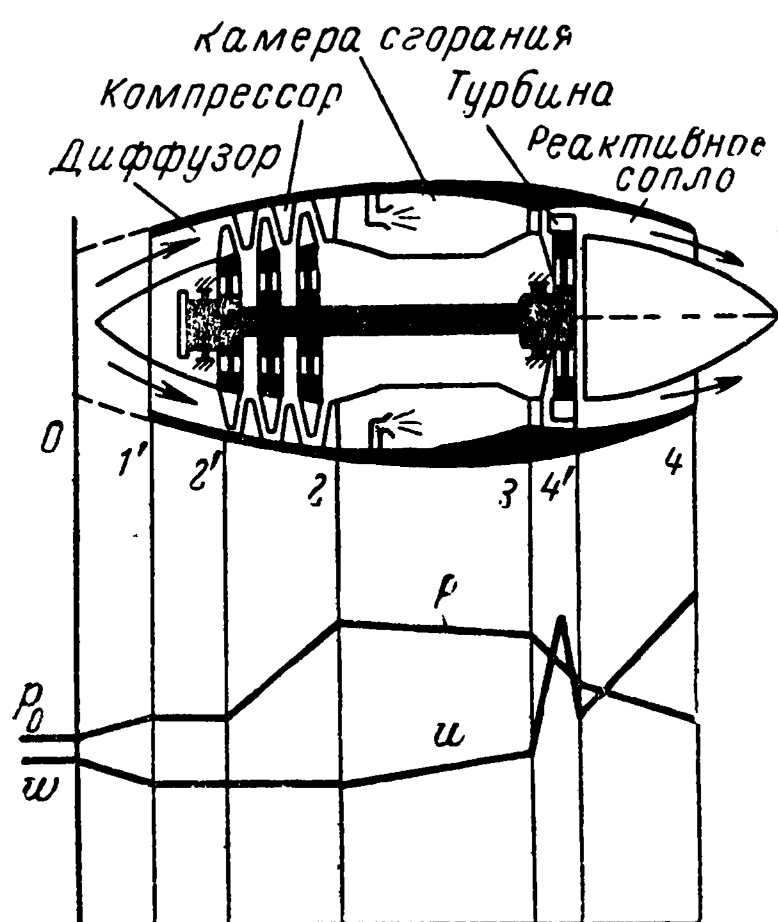


Рис. 13-7.

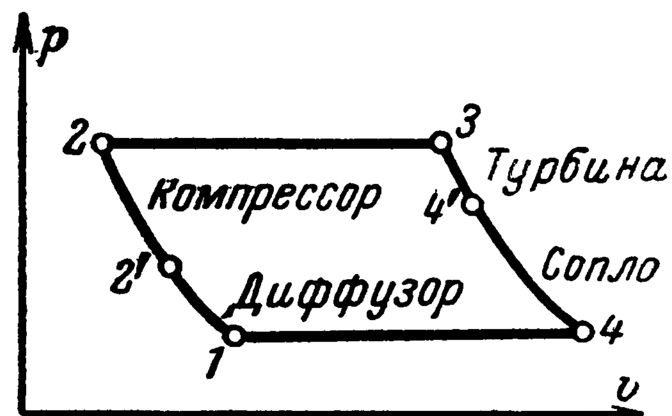


Рис. 13-8.

камеры несколько падает. Горячие газы из камеры сгорания поступают в газовую турбину, где, расширяясь, производят полезную работу, затрачиваемую на привод компрессора. По выходе из турбины газообразные продукты сгорания попадают в реактивное сопло, в котором

происходят дальнейшее их расширение и преобразование потенциальной энергии давления в кинетическую; давление газа при этом уменьшается до атмосферного, а скорость газа значительно возрастает, в результате чего и создается реактивная тяга.

Теоретический цикл турбореактивного двигателя (рис. 13-8) аналогичен циклу прямоточного воздушно-реактивного двигателя и состоит из тех же самых процессов; различие состоит лишь в том, что в турбореактивном двигателе необходимое сжатие воздуха обеспечивается компрессором, тогда как в прямоточном воздушно-реактивном двигателе сжатие достигается только за счет одного скоростного напора.

Термический к. п. д. турбореактивного двигателя определяется формулой (13-17):

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Турбореактивный двигатель вследствие дополнительного сжатия воздуха в компрессоре имеет бо́льшую (по сравнению с прямоточным воздушно-реактивным двигателем) степень сжатия, а следовательно, и более высокий термический к. п. д. Максимальное значение к. п. д. достигается при скоростях полета, близких к скорости звука (1 000—1 500 *км/ч*).

Сравнительно высокая экономичность, а также развиваемая вследствие наличия компрессора необходимая сила тяги на старте являются главнейшими преимуществами турбореактивного двигателя, в силу которых этот двигатель стал в настоящее время основным типом двигателя для скоростных самолетов.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

14-1. ВВЕДЕНИЕ

Возможность применения пара для получения движения была ясна уже свыше 2 000 лет назад Архимеду и Герону Александрийскому, однако промышленное использование паросиловых двигателей началось лишь в XVIII в.

В 1711 г. Ньюкомен построил паровую машину для подъема воды. Это была одноцилиндровая пароатмосферная машина, соединенная балансиром с водяным насосом.

Такие машины, имевшие мощность немного больше 8 *л. с.* и к. п. д. от 0,5 до 1%, строились в Англии в течение 60 лет почти без всяких изменений. Они делали 8—15 ходов в 1 *мин* и из-за неравномерности работы и резких рывков могли применяться только для подъема воды.

Впервые в мире универсальную паровую машину непрерывного действия сконструировал в 1763—1764 гг. и построил в 1765 г. гениальный русский изобретатель Иван Иванович Ползунов (1728—1766 гг.).

Это была двухцилиндровая пароатмосферная машина, предназначенная для непосредственного привода заводских механизмов. Парораспределение и питание котла были автоматизированы. Впервые было осуществлено питание котла подогретой водой. Наличие двух цилиндров обеспечивало непрерывность действия и равномерность работы машины. Мощность машины составляла около 40 *л. с.*, ее общая высота была 11 *м*, диаметр цилиндров 810 *мм*. Машина была применена для привода воздуходувок металлургических печей.

Непосильный труд по постройке машины подорвал здоровье Ползунова, и в мае 1766 г. И. И. Ползунов скончался. После смерти Ползунова машина успешно прошла испытания и работала свыше 3 мес., а затем была остановлена из-за мелкой аварии в котле.

Модель машины была перевезена в Петербург, сообщения о машине были опубликованы в России и за границей в 1769—1773 гг.

Однако в феодально-крепостнической России творение гениального русского изобретателя не могло быть оценено и должным образом использовано для отечественной промышленности. Машину оставили бездействующей до 1780 г., а затем разобрали по приказу из Петербурга.

Через 20 лет после Ползунова, в 1784 г., построил свою паровую машину Джемс Уатт. В машине Уатта для конденсации отработавшего пара был устроен специальный конденсатор, а для осуществления непрерывной работы было применено действие пара на поршень поочередно с двух сторон.

В начале XIX в. паровые машины стали применяться в качестве двигателей на пароходах и паровозах.

До 1800 г. начальное давление пара в паровых машинах было немногим больше 1 *бар*, и только к 1900 г. оно было доведено до 10—12 *бар*. Машины работали на насыщенном паре; применение перегретого пара с температурой 300—350° С началось лишь в 1894 г.

В конце XIX в. в связи с развитием электротехники возникла потребность в мощных двигателях с большим числом оборотов для привода генераторов. Таким двигателем явилась паровая турбина, получившая в настоящее время самое широкое распространение.

Развитие паротехники в СССР тесно связано с электрификацией страны. Еще до окончания гражданской войны, в 1920 г. по инициативе В. И. Ленина был разработан и принят грандиозный Государственный план электрификации России — план ГОЭЛРО, рассчитанный на 15 лет. Этот план предусматривал реконструкцию имевшихся электростанций и сооружение 30 новых районных электростанций общей мощностью 1,11 млн. *квт* с начальными параметрами пара 375° С и 20 *бар*.

Развитие энергетики в СССР осуществляется в неразрывной связи с социалистическим планом общего развития всего народного хозяйства страны. Наиболее характерными чертами развития тепловых электростанций в СССР в настоящее время является широкое применение теплофикации, внедрение пара высоких и сверхвысоких параметров, автоматизация тепловых процессов, строительство сверхмощных электростанций до 2,4 млн. *квт* с установленными на них блоками котел — турбина единичной мощностью 300—500 тыс. *квт* и более.

В настоящее время в крупной энергетике все шире и шире начинает применяться газообразное и жидкое топливо, что позволит значительно сократить время и расходы на строительство электростанций, уменьшить их металлоемкость и тем самым за те же сроки ввести дополнительные мощности.

Существенное развитие получили также электростанции, использующие атомное топливо.

14-2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Схема простейшей паросиловой установки представлена на рис. 14-1. Здесь *1* — паровой котел, *2* — перегреватель, *3* — паровая турбина, *4* — генератор, *5* — конденсатор, *6* — питательный насос.

Рабочим телом в паросиловой установке является обычно вода, превращаемая в котле в насыщенный, а затем в пароперегревателе — в перегретый пар. Из перегревателя водяной пар поступает в турбину, где, расширяясь, производит полезную работу. Отработавший пар кон-

денсируется, а конденсат при помощи питательного насоса снова подается в котел.

Наличие фазовых превращений рабочего вещества является характерной особенностью цикла паросиловых установок.

В отличие от двигателей внутреннего сгорания в паросиловой установке продукты сгорания топлива непосредственно не участвуют в рабочем цикле. Продукты сгорания являются лишь источником тепла (теплоотдатчиком); рабочим веществом служит пар какой-либо жидкости.

Если рабочим веществом является насыщенный пар, технически возможно осуществить цикл Карно.

Действительно, основное препятствие для осуществления цикла Карно, когда рабочим телом является газ, состоит в том, что изотермический подвод и отвод тепла в этом цикле должны сопровождаться соответственно совершением или потреблением полезной работы, что в техническом отношении достаточно сложно.

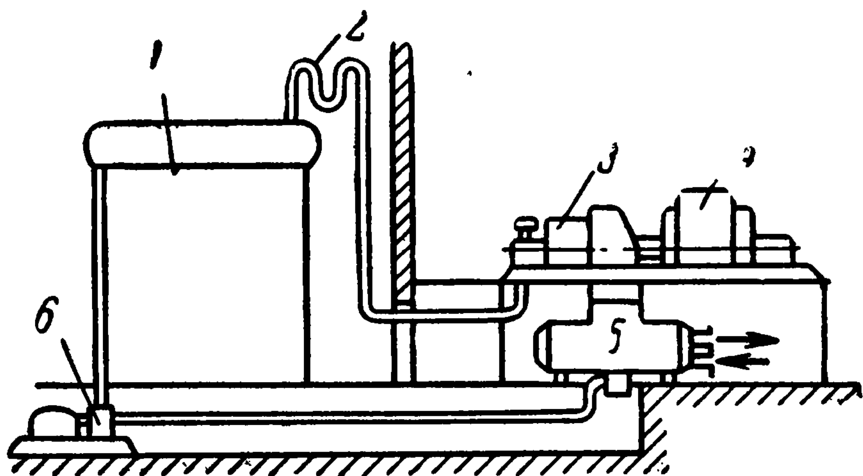


Рис. 14-1.

Эти трудности отпадают, если рабочим телом является влажный пар. В этом случае изобарический процесс, как известно, является и изотермическим. Постоянство температуры в изобарическом процессе подвода или отвода тепла обеспечивается испарением или конденсацией части рабочего вещества, при этом никакой работы, кроме работы проталкивания рабочего тела, не затрачивается. Таким образом, в паровом цикле процессы подвода и отвода тепла могут быть отделены от процесса получения полезной работы, что представляет большие практические преимущества, особенно при значительной мощности установки.

Цикл Карно с влажным паром изображен на $p—v$ диаграмме (рис. 14-2) и $T—s$ диаграмме (рис. 14-3). Кривая AKB на этих диаграммах представляет собой пограничную кривую.

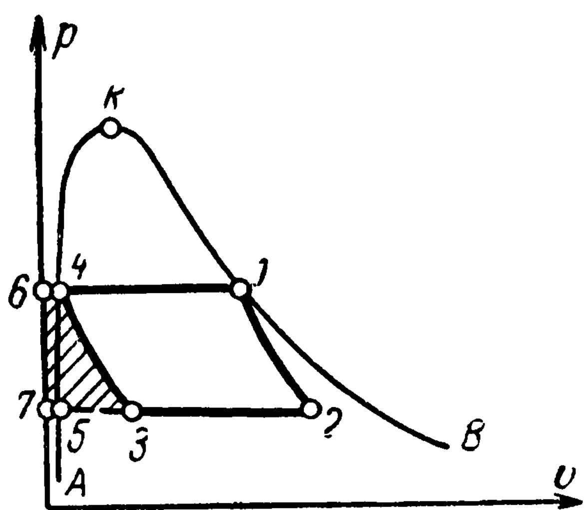


Рис. 14-2.

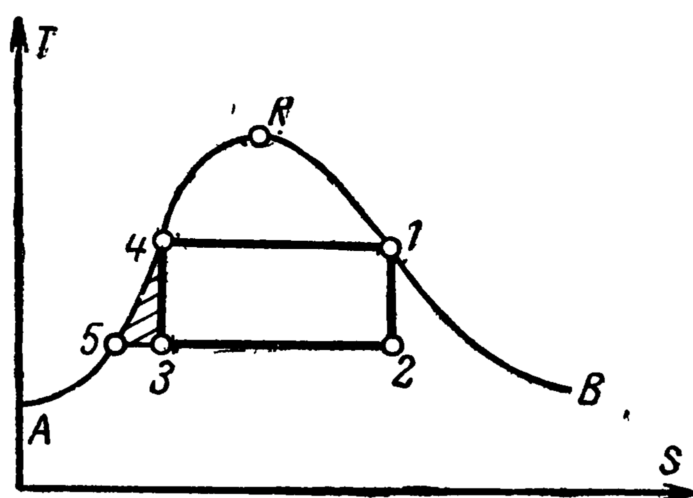


Рис. 14-3.

Процесс *34* соответствует адиабатическому сжатию в компрессоре сильно увлажненного пара до его полной конденсации; процесс *41* — испарению воды в котле до получения сухого насыщения пара; процесс *12* — адиабатическому расширению пара в турбине или паровой машине до наинизших температуры и давления цикла; процесс *23*, замыкающий цикл, соответствует конденсации пара, вообще неполной, производимой в специальном конденсаторе.

Так как в этом цикле тепло подводится и отводится при постоянном давлении, теоретические значения q_1 и q_2 равняются:

$$q_{1\text{теор}} = i_1 - i_4;\quad q_{2\text{теор}} = i_2 - i_3,$$

а теоретическая полезная внешняя работа

$$l_{теор} = q_{1теор} - q_{2теор};$$
$$l_{теор} = (i_1 - i_2) - (i_4 - i_3);$$

здесь $i_1 - i_2 = l_{расш}$ — теоретическая полезная работа, производимая 1 *кг* пара при адиабатическом расширении в турбине, численно равная интегралу — $-\int_1^2 v\,dp$ и измеряемая площадью *12761* (рис. 14-2), а $i_4 - i_3 = -\int_3^4 v\,dp$ — работа $l_{сж}$, теоретически затрачиваемая на сжатие 1 *кг* влажного пара в компрессоре, графически равная площади *43764*.

Действительная полезная работа l будет меньше теоретической и равна:

$$l = l_{расш}\eta_т - \frac{l_{сж}}{\eta_к},$$

где $\eta_т$ и $\eta_к$ — внутренние относительные к. п. д. турбины и компрессора.

Работа сжатия может быть значительно уменьшена, если конденсацию пара перед сжатием доводить до конца, т. е. до точки *5* (рис. 14-3). Уменьшение работы сжатия при полной конденсации пара объясняется тем, что жидкость практически несжимаема и поэтому вся затрачиваемая при сжатии работа сводится к работе проталкивания ее. А так как удельный объем жидкости невелик, то и работа проталкивания, равная $(p_1 - p_2)v_5$, будет мала.

Во сколько раз уменьшается работа сжатия при полной конденсации по сравнению с работой сжатия влажного пара, видно из следующего примера. При адиабатическом сжатии влажного водяного пара от давления 1 до 30 *бар*, при котором он полностью конденсируется, необходимо затратить работу, эквивалентную 455 *кдж/кг*.

При адиабатическом сжатии воды от состояния насыщения при 1 *бар* до давления 30 *бар* необходимо затратить работу, эквивалентную всего лишь 2,76 *кдж/кг*.

Таким образом, сжимая полностью сконденсированный пар, можно уменьшить работу сжатия в 165 раз и, следовательно, увеличить полезную работу установки; при этом, однако, возрастет количество подводимого тепла q_1 и термический к. п. д. установки несколько (незначительно) уменьшится.

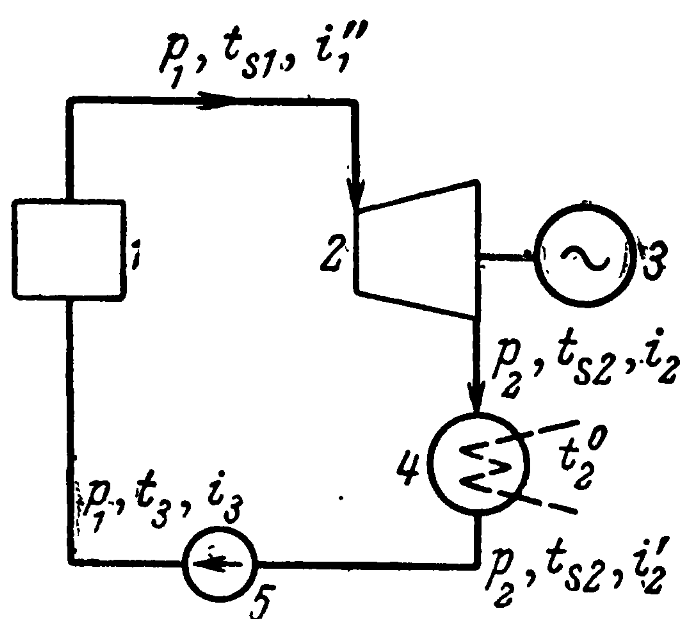


Рис. 14-4.

Вследствие преимуществ полной конденсации влажного пара в паросиловых установках применяется цикл с полной конденсацией, называемый циклом Ренкина.

Принципиальная схема паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина с насыщенным паром, изображена на рис. 14-4.

Сухой насыщенный пар с параметрами p_1, t_{s1}, i''_1 поступает из котла *1* в турбину *2*, приводящую во вращение генератор *3*.

В турбине пар расширяется до давления p_2, соответствующего температуре насыщения t_{s2}, незначительно превышающей температуру окружающей среды (охлаждающей воды) t_2. Полученный в результате расширения в турбине влажный пар низкого давления поступает в конденсатор *4*, где полностью конденсируется, отдавая теплоту парообразования охлаждающей воде, проходящей по трубкам конденсатора. Питательная вода из конденсатора забирается насосом *5*, сжимается до давления, равного давлению p_1 в паровом котле, и подается в котел; па-

раметры воды на входе в котел p_1, t_3, i_3, причем t_3 и i_3 весьма близки соответственно к t_{s2} и i'_2. Поступившая в котел вода смешивается с кипящей водой, имеющей при том же давлении p_1 температуру $t_{s1}>t_3$, и за счет тепла, подводимого извне, нагревается до температуры кипения и испарения при постоянном давлении p_1. В результате рабочее тело в установке совершает замкнутый процесс (цикл).

Цикл паросиловой установки с насыщенным паром в координатах $p—v$ и $T—s$ представлен на рис. 14-5 и 14-6. Точка *1* соответствует состоянию сухого насыщенного пара, образующегося в котле при давлении p_1. Адиабатический процесс *12* соответствует расширению пара в турбине до давления в конденсаторе p_2. Отвод тепла в конденсаторе при $p_2=$ $=\text{const}$ изображается изобарой *22*. В результате отвода тепла отработавший пар полностью конденсируется, а образовавшийся конденсат водяным насосом подается в котел. Так как при давлениях, применяе-

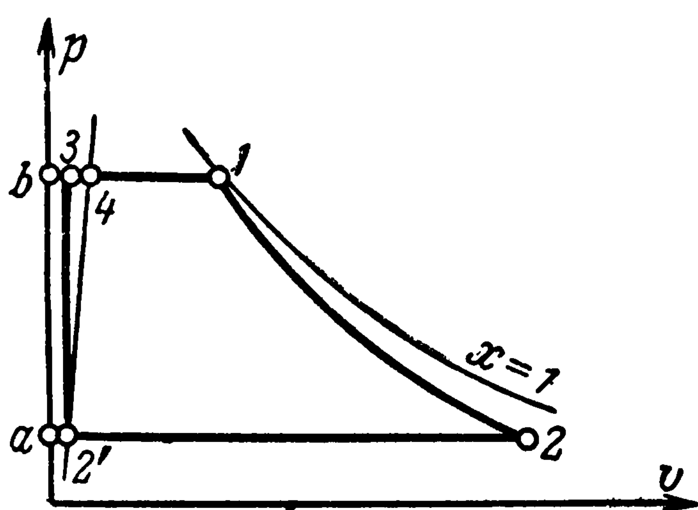


Рис. 14-5.

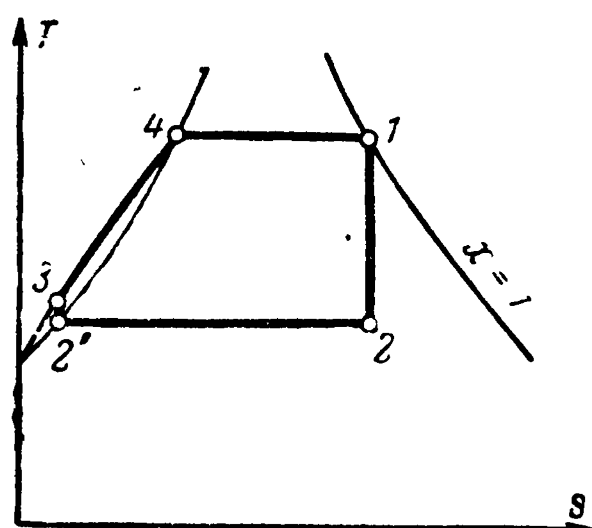


Рис. 14-6.

мых обычно в теплотехнике, изменением объема воды при ее сжатии можно пренебречь, то процесс адиабатического сжатия воды в насосе происходит практически при постоянном объеме воды и на $p—v$ диаграмме может быть представлен изохорой *2'3*.

Изобара *34* описывает процесс нагревания воды в котле при постоянном давлении p_1 до температуры кипения.

Процесс парообразования в котле при $p_1=\text{const}$ графически соответствует участку изобары *41*.

Термический к. п. д. цикла паросиловой установки, как уже отмечалось ранее, ниже термического к. п. д. цикла Карно в том же интервале температур вследствие того, что подвод тепла при нагревании воды в котле производится не при максимальной температуре цикла t_1, а при меньшей температуре, заключенной между t_3 и t_1. Более наглядно это может быть показано на $T—s$ диаграмме (рис. 14-7). Цикл паросиловой установки можно рассматривать состоящим из цикла Карно *123'41* и цикла *3'2'343'*, в котором средняя температура подвода тепла ниже температуры t_1. Поэтому термический к. п. д. цикла *3'2'343'* ниже термического к. п. д. цикла Карно и, следовательно, термический к. п. д. всего цикла *122'341* меньше термического к. п. д. цикла Карно для того же интервала температур t_1, t_3.

С повышением начальной температуры насыщенного пара термический к. п. д. цикла возрастает. Однако после температур 180—190° С (соответствующих давлению 10—12 *бар*) дальнейшее повышение начальной температуры вызывает резкое увеличение давления пара и его конечной влажности (в точке *2*), что приводит к серьезным трудностям при эксплуатации установки. Другой путь повышения термического к. п. д. цикла, позволяющий без увеличения начального давления поднять среднюю температуру подвода тепла в цикле, состоит в применении перегретого пара.

Для получения перегретого пара в схему паросиловой установки должен быть введен еще один элемент — пароперегреватель. Принци-

пиальная схема паросиловой установки, работающей с перегретым паром, изображена на рис. 14-8. Все обозначения на рис. 14-8 имеют тот же смысл, что и на рис. 14-4. Пароперегреватель на схеме обозначен цифрой *6*.

Цикл паросиловой установки, работающей с перегретым паром, изображен на p—v диаграмме (рис. 14-9) и на T—s диаграмме (рис. 14-10).

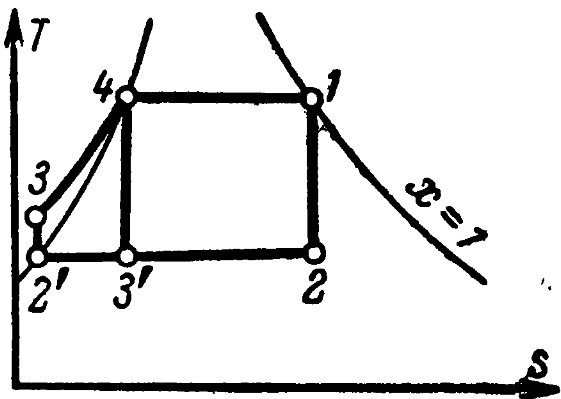


Рис. 14-7.

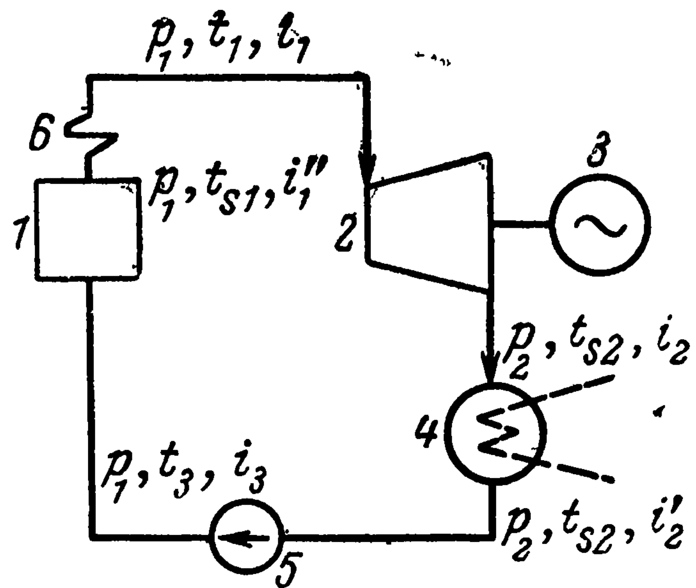


Рис. 14-8.

Процесс перегрева пара, отличающий рассматриваемый цикл от цикла с насыщенным паром, происходит при постоянном давлении и изображается на обеих диаграммах отрезками *51* изобары $p=p_1$.

Цикл паросиловой установки с перегревом пара значительно отличается от цикла Карно, так как изобары в области перегретого пара в отличие от области насыщенного пара не совпадают с изотермами.

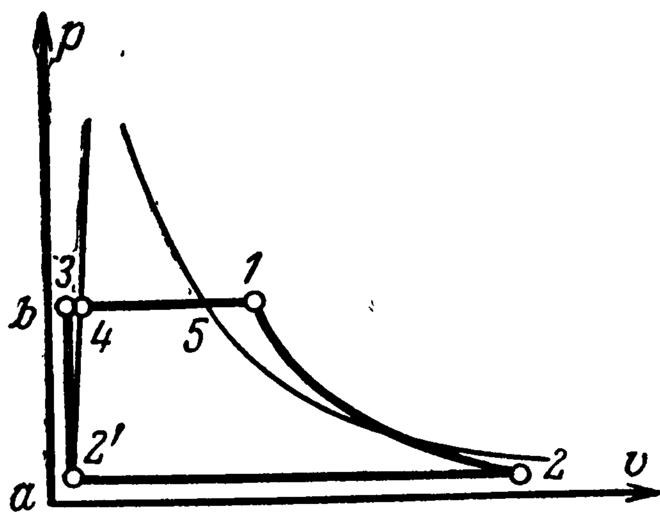


Рис. 14-9.

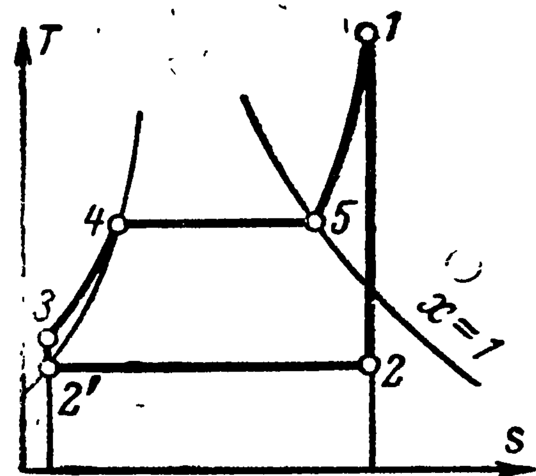


Рис. 14-10.

Так как тепло, необходимое для перегрева водяного пара, на участке изобары *51* подводится при температуре более высокой, чем температура парообразования, то средняя температура подвода возрастает, и, следовательно, термический к. п. д. паросиловой установки при применении перегрева пара повышается.

14-3. ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Термический к. п. д. цикла паросиловой установки подсчитывается по формулам

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1}; \quad \eta_t = \frac{l'}{q_1}.$$

ЦИКЛ С ПЕРЕГРЕВОМ ПАРА

Тепло в цикле (рис. 14-11) подводится при постоянном давлении на участках *34* (подогрев воды до температуры кипения), *45* (испарение воды) и *51* (перегрев пара). Количество тепла q_1, подведенное в изо-

барическом процессе $p_1=\text{const}$, равняется разности энтальпий в конечной и начальной точках процесса:

$$q_1=i_1-i_3.$$

Подведенное тепло изображается на $T—s$ диаграмме площадью *a2'34512ba*, расположенной под кривой подвода тепла.

Отвод тепла в цикле осуществляется также изобарически при давлении p_2 на участке изобары *22'*; следовательно,

$$q_2=i_2-i_{2'}.$$

Отведенное тепло изображается площадью *a2'2ba*.

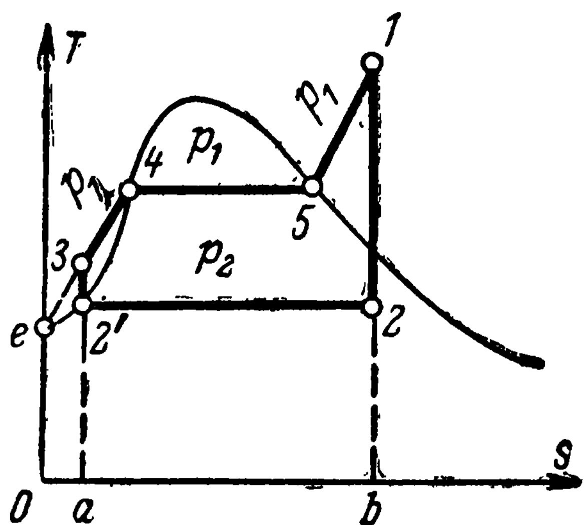


Рис. 14-11.

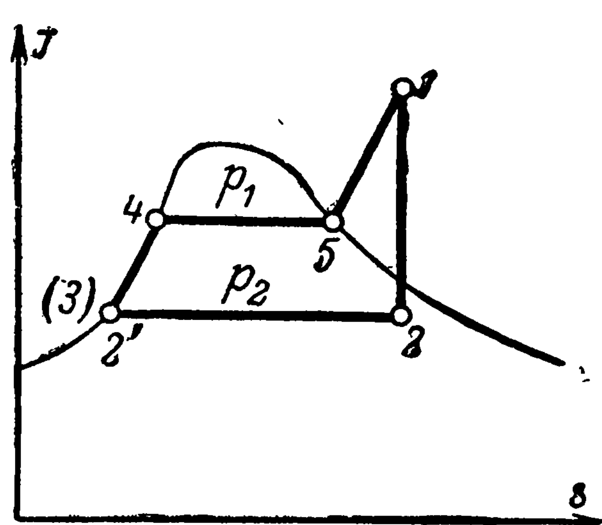


Рис. 14-12.

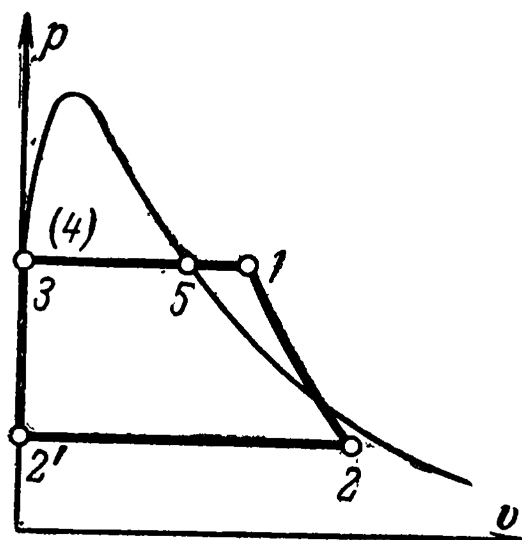


Рис. 14-13.

Воспользовавшись значениями q_1 и q_2, находим термический к. п. д. паросилового цикла:

$$\eta_t=1-\frac{i_2-i_{2'}}{i_1-i_3}. \quad (14\text{-}1)$$

Эту формулу можно привести также к следующему виду:

$$\eta_t=\frac{(i_1-i_2)-(i_3-i_{2'})}{i_1-i_3}. \quad (14\text{-}2)$$

Формулу (14-2) можно получить, непосредственно руководствуясь следующими соображениями. Полезная работа цикла l равняется разности между работой, произведенной в турбине, и работой, затраченной на привод насоса; она измеряется площадью *122'3451*, заключенной внутри контура цикла. В турбине в результате адиабатического расширения пара производится работа

$$l'_{\text{турб}}=(i_1-i_2). \quad (14\text{-}3)$$

На привод питательного насоса, т. е. на сжатие и подачу воды в насосе (процесс *2'3* с достаточной степенью приближения можно считать адиабатическим), затрачивается работа

$$l'_{\text{нас}}=(i_3-i_{2'}). \quad (14\text{-}4)$$

Полезная работа цикла равняется:

$$l'=(i_1-i_2)-(i_3-i_{2'}).$$

Имея в виду, что подведенное тепло q_1 равно i_1-i_3, находим отсюда термический к. п. д. цикла:

$$\eta_t=\frac{l'}{q_1}=\frac{(i_1-i_2)-(i_3-i_{2'})}{i_1-i_3},$$

что полностью совпадает с уравнением (14-2). Напомним, что при не очень больших давлениях (для воды — меньших $\frac{1}{3}p_к$) все изобары в области жидкости проходят весьма близко друг к другу и к левой пограничной кривой, вследствие чего площадь *2'342'* чрезвычайно мала и на диаграмме, построенной в обычном масштабе, изображена быть не может. Поэтому цикл паросиловой установки при не очень больших давлениях пара на $T—s$ диаграмме и $p—v$ диаграмме изображают обычно так, как показано на рис. 14-12 и 14-13.

Действительно, член $i_3—i_{2'}$, определяющий работу, затраченную на привод насоса адиабатическим сжатием, как уже указывалось ранее, равняется:

$$i_3 - i_{2'} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp. \qquad (14\text{-}5)$$

Если вода несжимаема, то $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp = v(p_1 - p_2)$ и, следовательно,

$$i_3 - i_{2'} = v'(p_1 - p_2), \qquad (14\text{-}6)$$

где через v' обозначен удельный объем воды на линии насыщения при давлении p_2.

Работа на привод питательного насоса в соответствии с уравнением (14-6) изображается на $p—v$ диаграмме (рис. 14-14) площадью

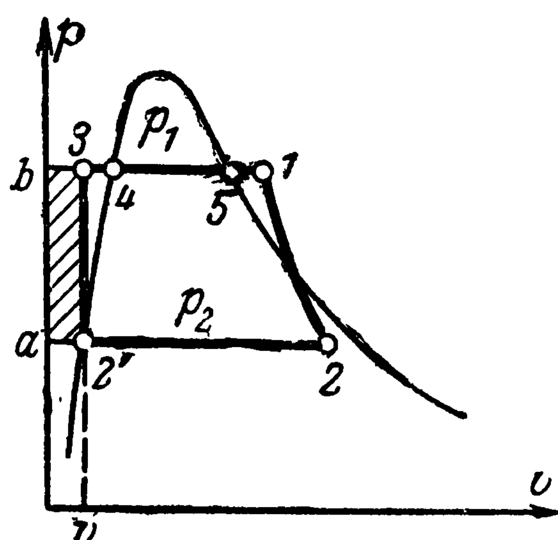


Рис. 14-14.

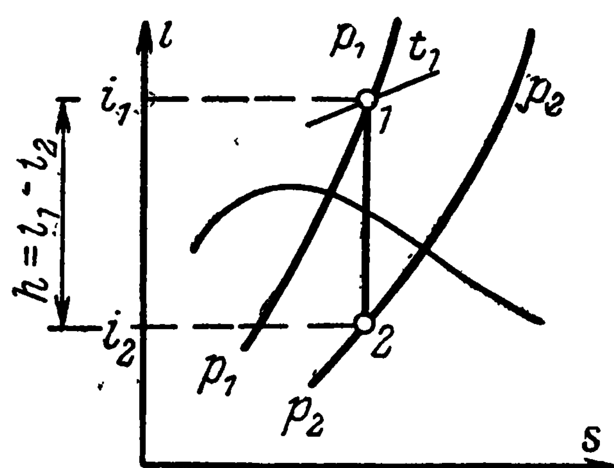


Рис. 14-15.

заштрихованного прямоугольника $b32'ab$ (эта площадь дана в сильно увеличенном масштабе).

Заменив в уравнении (14-2) разность $i_3—i_{2'}$ на $v'(p_1—p_2)$, получим:

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - v'(p_1 - p_2)}{(i_1 - i_{2'}) - v'(p_1 - p_2)}. \qquad (14\text{-}7)$$

В таком виде выражение для термического к. п. д. употребляется весьма часто. Так как разность энтальпий $i_1—i_{2'}$, обычно составляет около 3 350 *кдж/кг*, а член $v(p_1—p_2)$ даже в установках высокого давления не превосходит 8—21 *кдж/кг*, то на практике этим членом в знаменателе часто пренебрегают и подсчитывают термический к. п. д. установки по приближенному уравнению

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - v'(p_1 - p_2)}{i_1 - i_{2'}}. \qquad (14\text{-}8)$$

Пренебрежение членом $v'(p_1—p_2)$ в числителе при больших начальных давлениях p_1 ведет к некоторой ошибке. Так, например, при $p_1 = 100$ *бар* и $t_1 = 550°$ С величина $v'(p_1—p_2)$ составляет примерно 9,6 *кдж/кг*, тогда как разность $i_1—i_2$ при $p_2 = 0{,}04$ *бар* составляет примерно 1 470 *кдж/кг*, т. е. пренебрежение членом $v'(p_1—p_2)$ в числителе вызовет ошибку, составляющую 0,66% от величины термического к. п. д. Так как при выбранных условиях термический к. п. д. цикла составляет около 43%, то ошибка в абсолютной величине к. п. д. составит 0,3%. Термический к. п. д. обычно подсчитывают с точностью до 0,1%, и, следовательно, в этом случае член $v'(p_1—p_2)$ в числителе необходимо учитывать.

При сравнительно низких начальных давлениях пара величина члена $v'(p_1—p_2)$ становится пренебрежимо малой. Так, например, при $p_1 = 30$ *бар* $v(p_1—p_2) = 2{,}9$ *кдж/кг*, тогда как $i_1—i_2$ при $t_1 = 450°$ и $p_2 =$

$=0{,}04$ *бар* равно примерно 1 200 *кдж/кг*. Ошибка в абсолютной величине к. п. д. при этом составляет 0,091%, т. е. работа, затраченная на привод насоса, может не приниматься в расчет.

Таким образом, при подсчете термического к. п. д.. паросилового цикла с невысоким начальным давлением можно пользоваться более простой формулой:

$$\eta_t=\frac{i_1-i_2}{i_1-i_{2'}}. \qquad (14\text{-}9)$$

Значение термического к. п. д. цикла паросиловой установки удобно вычислять при помощи i—s диаграммы.

Для этого на i—s диаграмме (рис. 14-15) определяется начальная точка *1*, соответствующая заданным начальным параметрам пара p_1 и t_1 перед турбиной. Из этой точки проводится прямая процесса адиабатического расширения до заданного конечного давления p_2. Длина отрезка $h=i_1—i_2$ определяет удельную работу пара в турбине. Величину h называют обычно располагаемым теплопадением или теплоперепадом. Подставив величину h в уравнение (14-9), получим следующее выражение для η_t (без учета работы питательного насоса).

$$\eta_t=\frac{h}{i_1-i_{2'}}. \qquad (14\text{-}10)$$

Для большей точности значение i_1 берут из таблиц для водяного пара по заданным параметрам; значение i_2 определяется по i—s диаграмме, миллиметровая сетка которой позволяет вычислять эту величину с точностью не ниже ± 2 *кдж/кг*, или рассчитывается при помощи таблиц для водяного пара по конечному давлению p_2 при условии $s_1=s_2$.

Графо-аналитический метод определения термического к. п. д. цикла при помощи i—s диаграммы широко применяется при расчете циклов паросиловых установок.

Наряду с термическим к. п. д. характерной величиной для теоретического цикла паросиловой установки является удельный расход пара и тепла.

Теоретический удельный расход пара в паросиловой установке составит:

$$d_{\text{теор}}=\frac{1}{l'_{\text{теор}}},\ \textit{кг/кдж}, \qquad (14\text{-}11)$$

где $l'_{\text{теор}}$ — производимая в цикле теоретическая полезная работа, отнесенная на 1 *кг* пара и выраженная в килоджоулях.

Если пренебречь работой на привод питательного насоса, то $l'_{\text{теор}}=i_1—i_2$ и, следовательно,

$$d_{\text{теор}}=\frac{1}{i_1-i_2},\ \textit{кг/кдж}.$$

Действительный удельный расход пара с учетом потерь работы в проточной части турбины, механических потерь и потерь в генераторе будет значительно бо́льшим.

Удельный расход тепла на 1 *кдж* равен произведению удельного расхода пара на количество тепла, затраченного в паросиловой установке на получение 1 *кг* пара, т. е.

$$q_{\text{уд.теор}}=d_{\text{теор}}q_{1\text{теор}},\ \textit{кдж}\ \text{тепла}/\textit{кдж}\ \text{раб}. \qquad (14\text{-}12)$$

Подставив в уравнение (14-12) теоретические значения d и q_1, получим следующую формулу для теоретического удельного расхода тепла:

$$q_{\text{уд.теор}}=\frac{1}{\eta_t},\ \textit{кдж}\ \text{тепла}/\textit{кдж}\ \text{раб}.$$

Из этих формул видно, что теоретический удельный расход тепла обратно пропорционален термическому к. п. д. цикла.

Если тепло выражать в килокалориях, а работу — в киловатт-часах, то формулы для удельного расхода пара и удельного расхода тепла должны быть записаны:

$$d_{\text{теор}}=\frac{860}{l'_{\text{теор}}},\ кг/квт\cdot ч;$$

$$q_{\text{уд.теор}}=\frac{860}{\eta_t},\ ккал/квт\cdot ч.$$

В табл. 14-1 приведены значения теоретического удельного расхода

Таблица 14-1

Начальные параметры	$d_{\text{теор}}$, *кг/кдж*	$q_{\text{уд.теор}}$, *кдж* тепла/*кдж* работы	η_t
15 *бар*, 350° C	$9{,}95\cdot10^{-4}$	3,02	0,332
35 *бар*, 435° C	$8{,}27\cdot10^{-4}$	2,63	0,380
90 *бар*, 480° C	$7{,}42\cdot10^{-4}$	2,38	0,420

пара и тепла, а также термический к. п. д. идеального цикла (без учета работы на привод насоса) при стандартных в СССР начальных параметрах и при $p_2=0{,}04$ *бар*.

ЦИКЛ РЕНКИНА С НАСЫЩЕННЫМ ПАРОМ

Цикл Ренкина с насыщенным паром изображен на рис. 14-16. При не очень высоком начальном давлении пара p_1 термический к. п. д. цикла выражается аналогичной (14-9) формулой

$$\eta_t=\frac{i_1-i_2}{i_1-i_{2'}},$$

которую можно представить также в виде

$$\eta_t=1-\frac{i_2-i_{2'}}{i_1-i_{2'}}.$$

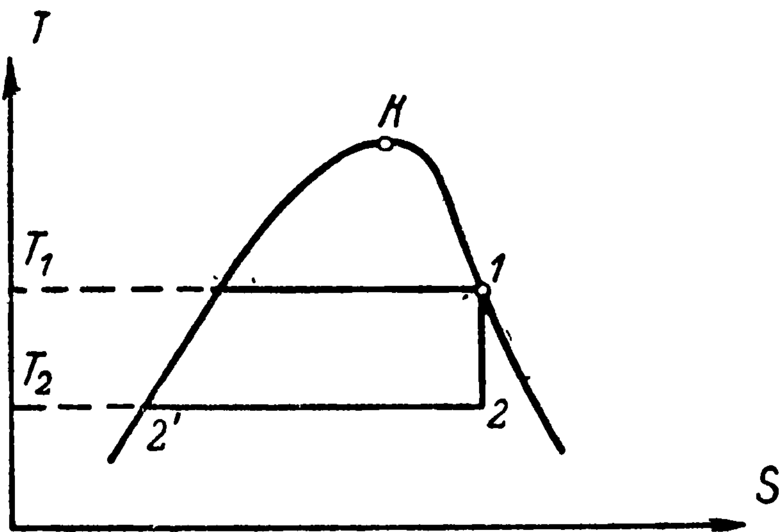


Рис. 14-16.

Разность энтальпий в точках *2* и *2'* равняется x_2r_2, где x_2 — степень сухости пара в точке *2*, а r_2 — теплота парообразования при температуре T_2; соответственно

$$i_1-i_{2'}=\int\limits_{T_2}^{T_1}c'dT+r_1.$$

Согласно уравнениям (6-48), (6-71) и (6-84):

$$\frac{c''}{T}dT-d\left[\frac{(1-x)r}{T}\right]=0$$

или, так как c'' равняется $T\frac{ds''}{dT}$,

$$ds'' - d\left[\frac{(1-x)r}{T}\right] = 0.$$

Напомним, что c' есть теплоемкость жидкой фазы, а c'' — теплоемкость насыщенного пара в процессах вдоль нижней и верхней пограничных кривых.

Проинтегрировав уравнение для ds'' от T_2 до T_1, получим:

$$s''_1 - s''_2 = -(1-x_2)\frac{r_2}{T_2}.$$

Но

$$s''_1 = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c'}{T}dT + \frac{r_1}{T_1};\ s''_2 = \frac{r_2}{T_2}.$$

Подставив эти значения s''_1 и s''_2 в полученное ранее уравнение для $s''_1 - s''_2$, найдем:

$$\frac{x_2 r_2}{T_2} = \frac{r_1}{T_1} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{c'}{T}dT.$$

Соответственно этому выражение для термического к. п. д. цикла Ренкина может быть преобразовано к виду

$$\eta_t = 1 - \frac{\frac{T_2}{T_1}r_1 + T_2\int_{T_2}^{T_1}\frac{c'}{T}dT}{r_1 + \int_{T_2}^{T_1} c'\,dT}. \qquad (14\text{-}13)$$

Теплоемкость жидкой фазы на кривой насыщения c' при температуре T_1, не очень близкой к критической, можно считать постоянной величиной [равной согласно (6-50) изобарной теплоемкости жидкости $c_p^{ж}$]. В этом случае

$$\eta_t = 1 - \frac{\frac{T_2}{T_1}r_1 + T_2 c' \ln\frac{T_1}{T_2}}{r_1 + c'(T_1 - T_2)}$$

или, приближенно,

$$\ln\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2},$$

то

$$\eta_t = \frac{r_1(T_1 - T_2)/T_1}{c'T_1\left(\frac{r_1}{c'T_1} + \frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)}.$$

Положительный комплекс $r_1/c'T$, как было указано в § 6-7, называется числом Клаузиуса Kl, а отношение $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ представляет собой термический к. п. д. Карно $\eta_к$ между температурами T_1 и T_2. Поэтому

формула для термического к. п. д. цикла Ренкина может быть представлена в виде

$$\eta_t = \eta_К \frac{Kl}{Kl + \eta_К}. \qquad (14\text{-}14)$$

Из этой формулы видно, что, поскольку $\frac{Kl}{Kl + \eta_К} < 1$, термический к. п. д. цикла Ренкина меньше термического к. п. д. цикла Карно, причем это различие будет тем меньше, чем больше число Клаузиуса; при $Kl \to \infty$ $\eta_t \to \eta_К$.

14-4. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПАРА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Применяемая обычно при технических расчетах формула (14-7) или (14-10) для термического к. п. д. цикла паросиловой установки не выражает в явной форме зависимость термического к. п. д. от параметров пара. Характер этой зависимости проще всего установить из рассмотрения цикла на T—s диаграмме.

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Если при одинаковом конечном давлении p_2 и одной и той же максимальной температуре цикла t_1 повысить начальное давление пара p_1, то вследствие соответствующего повышения температуры насыщения возрастает также и средняя температура подвода тепла, как это ясно видно из T—s диаграммы (рис. 14-17). Возрастание средней температуры подвода тепла при неизменной температуре отвода тепла приводит к увеличению термического к. п. д. цикла, а следовательно, и к уменьшению удельного расхода тепла. Повышение начального давления является одним из эффективных методов увеличения η_t цикла паросиловой установки. На рис. 14-18 показана зависимость η_t от p_1 при различных t_1 и $p_2 = 0,04$ *бар*.

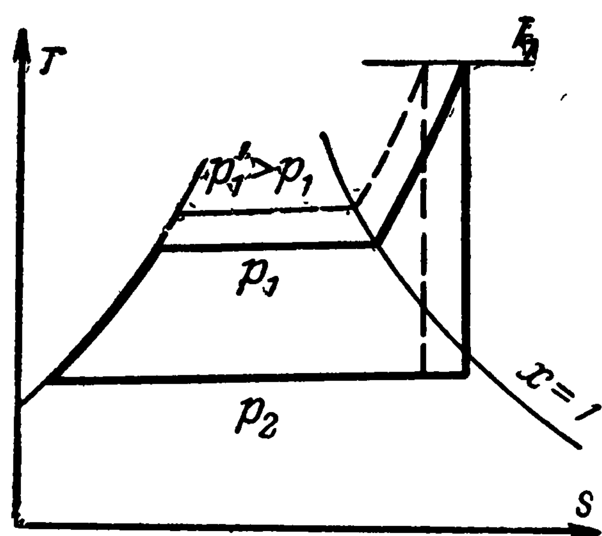


Рис. 14-17.

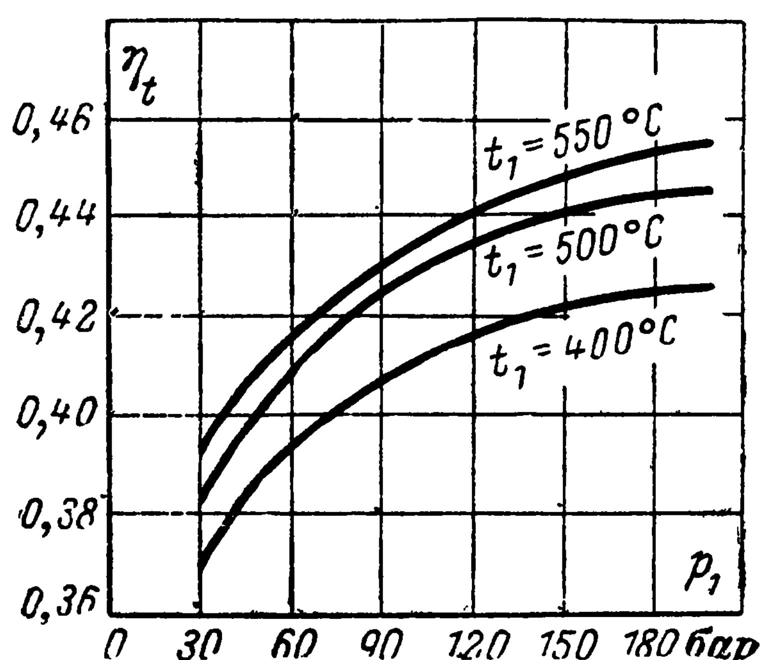


Рис. 14-18.

Кривые на рис. 14-18 показывают, что наиболее значительное возрастание термического к. п. д. цикла происходит при повышении начального давления примерно до 90 *бар*, после чего рост η_t замедляется. Это объясняется тем, что в процессе парообразования доля подводимого тепла, которая затрачивается на собственно подогрев воды, при высоких давлениях относительно увеличивается, в результате чего средняя температура подвода тепла возрастает со все меньшей скоростью. Кроме того, в области больших давлений температура кипения воды

с возрастанием давления повышается более медленно. Поэтому при высоких давлениях даже большое приращение давления приводит к незначительному увеличению средней температуры подвода тепла.

Уместно подчеркнуть здесь, что повышение термического к. п. д. паросиловой установки с ростом давления обусловлено не непосредственно увеличением начального давления пара, а связанным с ним увеличением средней температуры подвода тепла. Начальное давление пара выступает при этом лишь как наиболее заметный внешний фактор и на самом деле является только показателем, но не причиной увеличения термического к. п. д. Высокое давление насыщенного пара при применяемых в теплотехнике температурах является основным недостатком водяного пара как рабочего вещества, так как значительно утяжеляет и удорожает конструкцию теплосиловых установок. Интересно отметить, что это было ясно уже Карно, который писал: «... главный недостаток водяных паров — это большая упругость при высоких температурах».

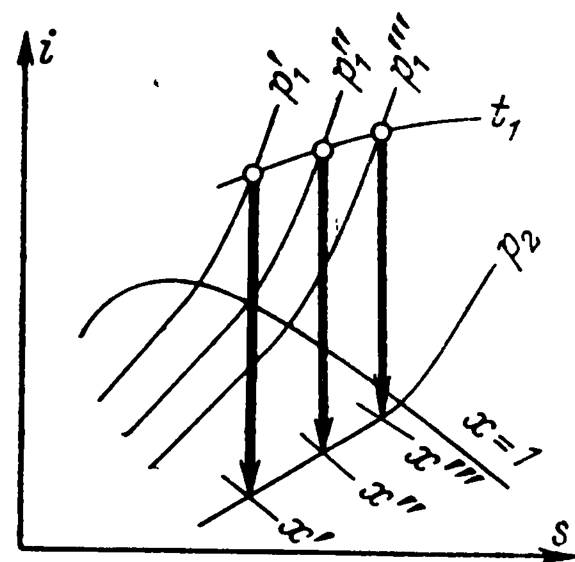


Рис. 14-19.

Повышение начального давления пара при заданной температуре t_1 и неизменном конечном давлении p_2 вызывает увеличение конечной влажности пара, в чем легко убедиться из рассмотрения T—s или i—s диаграммы. На i—s диаграмме (рис. 14-19) представлено несколько процессов расширения пара от различных начальных давлений p'_1, p''_1, p'''_1 (причем $p'_1 > p''_1 > p'''_1$) до одного и того же конечного давления p_2. Из рис. 14-19 видно, что большему начальному давлению соответствует большая конечная степень влажности пара. В случае влажного пара мелкие капли воды, двигаясь с паром с большой скоростью, приводят к разрушению (эрозии) лопаток турбины; поэтому конечная влажность пара свыше 13—14% в турбинах не допускается.

Повышение начального давления вызывает уменьшение удельного объема пара на входе в турбину. Этот фактор является в некоторой степени благоприятным, так как приводит к уменьшению габаритов и веса турбины; при этом, однако, возрастают потери работы в турбине, в результате чего ее внутренний к. п. д. несколько ухудшается.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПЕРЕГРЕВА ПАРА

Влияние степени перегрева пара, т. е. увеличения начальной температуры пара t_1 по сравнению с температурой насыщенного пара при заданном давлении пара p_1, на термический к. п. д. цикла легко выясняется при помощи T—s диаграммы.

Повышение начальной температуры пара от t_1 до $t_{1''}$ (рис. 14-20) приводит к возрастанию средней температуры подвода тепла при неизменной температуре отвода тепла и соответственно к увеличению термического к. п. д. цикла. Дальнейшее повышение температуры t_1 при переходе от точки $1''$ к точке $1'''$ вызывает также увеличение средней температуры отвода тепла. Однако при этом средняя температура подвода тепла увеличивается несколько сильнее, чем средняя температура отвода тепла, и поэтому термический к. п. д. цикла возрастает.

Зависимость термического к. п. д. цикла от t_1 для различных p_1 при $p_2=0{,}04$ *бар* представлена графически на рис. 14-21. Перегрев пара до высоких температур широко используется в современной паротехнике для повышения термического к. п. д. паросиловых установок. Если до первой мировой войны применялись температуры перегрева порядка 300° С, то в настоящее время эти температуры доходят до 550—580° С; ведутся работы по освоению температур перегрева 600—650° С и выше.

Дальнейшее повышение температуры перегрева пара ограничивается способностью металла выдерживать длительное время большие напряжения при высоких температурах. Это значит, что предел повышения температуры перегрева в паросиловых установках в основном определяется современными возможностями металлургии.

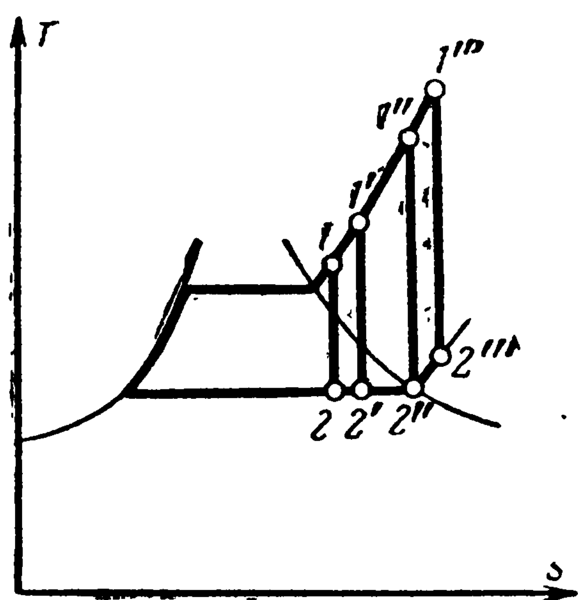


Рис. 14-20.

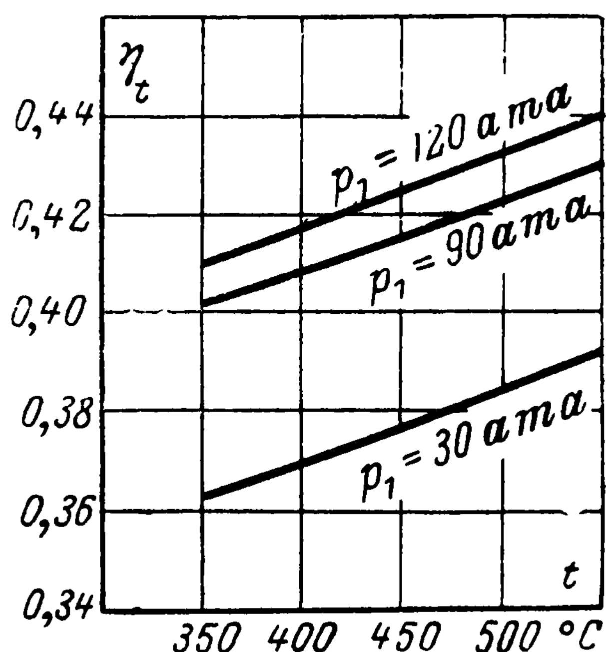


Рис. 14-21.

Помимо увеличения термического к. п. д. перегрев пара приводит к уменьшению конечной влажности пара, что вполне ясно из рис. 14-20. Поэтому при больших начальных давлениях перегрев пара является совершенно необходимым.

ВЛИЯНИЕ КОНЕЧНОГО ДАВЛЕНИЯ p_2

Уменьшение конечного давления p_2 (при неизменных начальных параметрах пара p_1, t_1) вызывает понижение температуры конденсации пара t_2, а следовательно, и температуры отвода тепла при весьма незначительном понижении средней температуры подвода тепла, вследствие чего термический к. п. д. паросиловой установки возрастает.

Из T—s диаграммы (рис. 14-22) видно, что применение более низ-

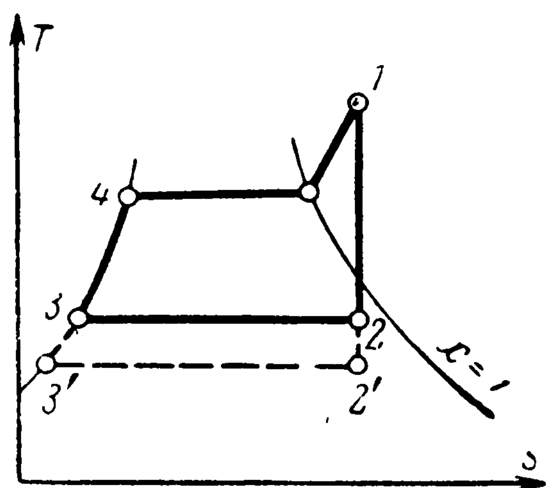


Рис. 14-22.

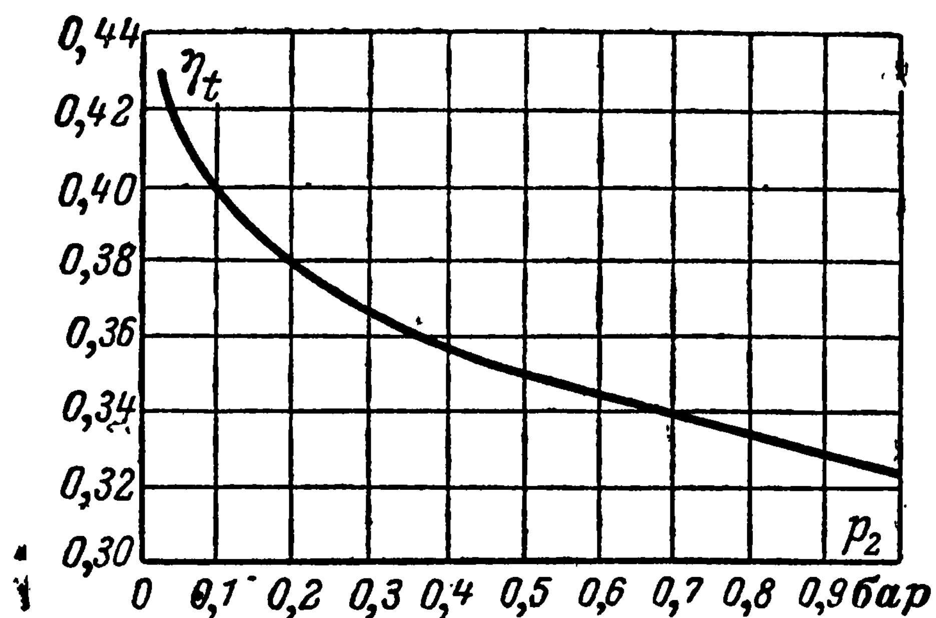


Рис. 14-23.

кого давления p_2 в цикле дает возможность благодаря повышению термического к. п. д. при незначительном увеличении подводимого тепла q_1 получать относительно большую работу ($l_{2'}$ = пл. *12'3'41* вместо l_2 = = пл. *12341*).

Зависимость термического к. п. д. цикла от конечного давления p_2 при $p_1 = 90$ *бар* и $t_1 = 480$° С представлена на рис. 14-23. Из этих данных видно, что понижение конечного давления приводит к значительному повышению термического к. п. д. цикла. Например, при уменьшении конечного давления от 0,1 до 0,03 *бар* η_t увеличивается от 0,396 до 0,427, т. е. на 7,5%, а уменьшение p_2 от 1 до 0,03 *бар* увеличивает термический к. п. д. почти на 25%.

Практический предел понижения давления в цикле определяется из условия, чтобы температура насыщения при конечном давлении p_2 была не ниже температуры окружающей среды, иначе передача окружающей среде тепла, выделяющегося при конденсации пара, будет невозможна. Однако в действительности достичь и этого предела не удается. Это обусловлено прежде всего тем, что для более или менее интенсивного теплообмена между конденсирующимся паром, отдающим тепло, и средой, воспринимающей это тепло, должна существовать конечная разность температур. Кроме того, конденсирующийся пар, как правило, отдает тепло не непосредственно окружающей среде, а некоторому промежуточному телу (чаще всего воде, протекающей по трубам конденсатора), количество которого конечно. Вследствие этого промежуточное тело в процессе теплообмена нагревается, что заставляет еще более увеличивать температуру конденсирующегося пара.

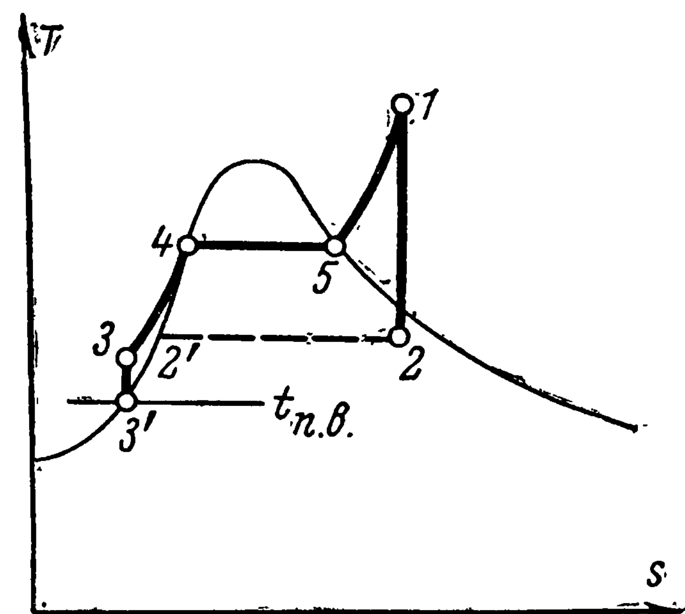


Рис. 14-24.

Наряду с ограничениями, вытекающими из требований теплообмена, весьма существенно также ограничение, налагаемое конструктивными особенностями самого двигателя (паровой турбины или паровой машины). Это последнее ограничение связано с тем, что удельные объемы пара с понижением конечного давления возрастают весьма быстро, что может привести к крайне большим габаритам установки. Так, например, при понижении конечного давления p_2 от 1 до 0,03 *бар* удельный объем пара v'' увеличивается в 27 раз.

В современных крупных паротурбинных установках давление в конденсаторе p_2 составляет 0,040—0,035 *бар*, что соответствует температуре насыщения 29—26° С; установки с паровыми машинами работают обычно с $p_2 \approx 0,1$ *бар*, и только в редких случаях (для мелких установок или для паровозов) допускается работа на выхлоп с $p_2 = 1$ *бар*.

Поддержание глубокого вакуума является одним из важнейших требований эксплуатации паросиловых установок, обеспечивающих их экономичность; однако, так же как и в отношении начального давления, необходимо иметь в виду, что истинной причиной повышения термического к. п. д. является понижение конечной температуры пара t_2; понижение давления p_2 является лишь внешне более заметным фактором.

В паросиловых установках с выхлопом отработавшего пара наружу отвод тепла при охлаждении пара происходит при атмосферном давлении. Поэтому процесс, условно замыкающий рабочий цикл этой установки, представляет собой изобару, проведенную от точки *2* до точки *3'*, при температуре которой свежая питательная вода подается в котел (рис. 14-24).

Термический к. п. д. цикла паросиловой установки с выхлопом пара наружу определяется общей формулой (14-12) и при условии, что работа на привод питательного насоса пренебрежимо мала, равняется:

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3}, \qquad (14\text{-}15)$$

где i_3 — энтальпия воды, подаваемой в котел (питательной воды).

При низком давлении энтальпия воды численно равна температуре воды, поэтому формула для к. п. д. рассматриваемого цикла может

быть записана также в следующем виде:

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - t_{п.в}}, \qquad (14\text{-}16)$$

где $t_{п.в}$ — температура питательной воды, подаваемой в котел.

14-5. ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ПЕРЕГРЕВОМ ПАРА

В предыдущем параграфе было показано, что термический к. п. д. паросиловой установки увеличивается при повышении начальных параметров пара — температуры t_1 и давления p_1 — и понижении конечного давления p_2, при котором происходит конденсация отработавшего пара.

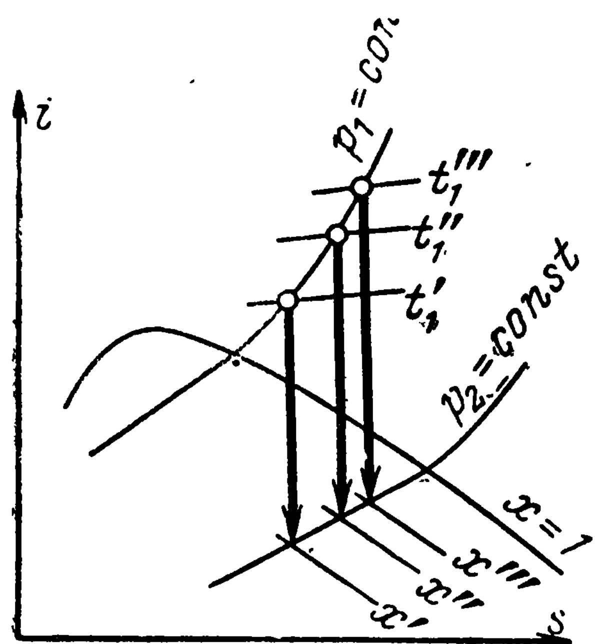


Рис. 14-25.

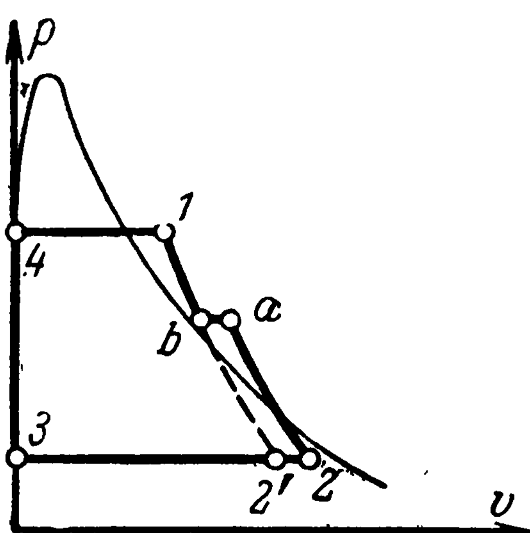


Рис. 14-26.

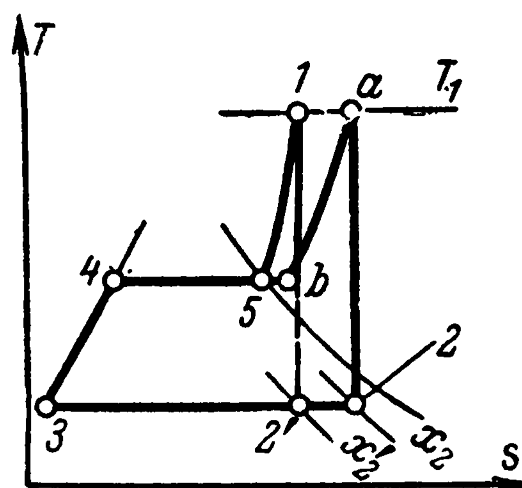


Рис. 14-27.

Однако и повышение начального давления и понижение давления конденсации приводят к увеличению конечной влажности пара.

В установках с паровыми турбинами, как уже указывалось, не допускается, чтобы степень влажности пара при выходе из турбины была выше 13—14%. Наиболее простым способом уменьшения конечной влажности пара является повышение степени перегрева острого пара. Действительно, при постоянных значениях p_1 и p_2 увеличение начальной температуры пара от t'_1 до t'''_1 (рис. 14-25) вызывает понижение влажности пара после расширения от $(1—x')$ до $(1—x''')$, в силу чего в паросиловых установках пар высокого давления применяется только в сочетании с высокими температурами перегрева.

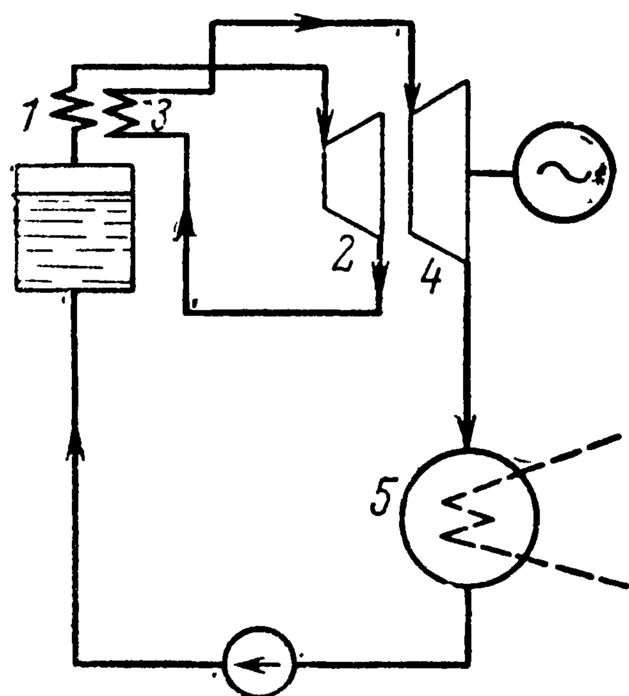


Рис. 14-28.

Однако при давлениях более 100—120 *бар* перегрев пара даже до 500—550° С не обеспечивает допустимой величины конечной влажности пара. В этих условиях становится необходимым промежуточный перегрев пара после расширения его в начальной части турбины. Промежуточный перегрев пара иногда называют также вторичным.

На рис. 14-26 и 14-27 представлен цикл с вторичным перегревом в координатах $p—v$ и $T—s$. Точка *1* соответствует начальному состоянию пара, точка *2* — конечному состоянию пара за турбиной, точка *2'* — конечному состоянию, которое было бы при отсутствии промежуточного перегрева.

Схема паросиловой установки с промежуточным перегревом пара теплом отходящих газов представлена на рис. 14-28. Пар из перегревателя *1* с температурой t_1 и давлением p_1 поступает в начальную часть (ступень высокого давления) турбины *2*, где в процессе *1b* (рис. 14-26)

адиабатически расширяется до некоторого давления[1] p'_1. После этого пар в промежуточном перегревателе *3* нагревается при постоянном давлении p'_1 до температуры t_a; процесс *ba* называется промежуточным перегревом пара. Далее пар поступает во вторую ступень турбины *4*, где происходит адиабатическое расширение *a2* до конечного давления p_2 в конденсаторе *5*. Вместо перегрева пара теплом отходящих газов (газовый промежуточный перегрев) иногда применяется перегрев острым паром из котла. Однако при этом термический к. п. д. цикла снижается, вследствие чего паровой промежуточный перегрев большого распространения не получил.

Применение газового промежуточного перегрева может также понизить термический к. п. д. цикла, если только средняя температура подвода тепла в процессе вторичного перегрева будет ниже средней температуры подвода тепла в основном цикле.

Действительно, цикл *1ba23451* с вторичным перегревом (рис. 14-27) можно рассматривать состоящим из цикла *12'3451* с однократным перегревом и из дополнительного цикла *a22'ba*. Средняя температура отвода тепла в этих циклах одинакова, и, следовательно, соотношение между их термическими к. п. д. определяется соотношением между средними температурами подвода тепла в них. При этом, если средняя температура подвода тепла в дополнительном цикле выше, то термический к. п. д. всего цикла с вторичным перегревом будет больше по сравнению с циклом с однократным перегревом и наоборот. Из этого следует, что вторичный перегрев дает тем больший экономический эффект (до известных пределов), чем выше температура в начале и конце вторичного перегрева.

В установках с обычно применяемыми начальными параметрами пара правильный выбор точки начала вторичного перегрева обеспечивает одновременно уменьшение конечной влажности пара и увеличение термического к. п. д. цикла (на 2—3%). Введение еще одного дополнительного перегрева пара приводит к дальнейшему повышению термического к. п. д.

Термический к. п. д.. цикла с промежуточным перегревом может быть вычислен по общей формуле

$$\eta_t = \frac{l'}{q_1}.$$

Работа в цикле с вторичным перегревом производится в обеих частях турбины, а затрачивается в питательном насосе. Тепло в этом цикле расходуется на подогрев и испарение воды в котле, а также на первичный и вторичный перегревы пара.

Подставив в формулу для термического к. п. д. цикла значения l' и q, получим (без учета работы насоса):

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_b) + (i_a - i_2)}{(i_1 - i_3) + (i_a - i_b)} = \frac{h_1 + h_2}{(i_1 - i_3) + (i_a + i_b)}, \qquad (14\text{-}17)$$

где h_1 и h_2 — теплоперепады в первой и второй ступенях турбины, сумма которых равна полезной работе за цикл l';

$(i_1—i_3)$ — количество тепла, подведенное в процессе *3451* основного цикла;

$(i_a—i_b)$ — количество тепла, подведенное при вторичном перегреве в процессе *ba*.

[1] Наибольшее повышение термического к. п. д. цикла было бы достигнуто при изотермическом расширении пара при t=const от p_1 до p'_1, однако это конструктивно осуществить оказывается невозможным.

Теоретический удельный расход пара на 1 *кдж* при применении промежуточного перегрева снижается, так как увеличивается работа, производимая 1 *кг* пара:

$$d_{\text{теор}} = \frac{1}{h_1 + h_2}, \quad \textit{кг/кдж}.$$

Удельный расход топлива уменьшается, если только термический к. п. д. цикла в результате промежуточного перегрева пара повышается.

Из формулы (14-17) следует, что при заданной температуре перегрева T_1 существует оптимальная температура T_b промежуточного перегрева, соответствующая наибольшему термическому к. п. д. цикла. Действительно, имея в виду, что

$$i_a - i_b = \int_{T_b}^{T_1} c_p\, dT,$$

$$i_2 - i_{2'} = T_2 (s_a - s_b) = T_2 \int_{T_b}^{T_1} \frac{c_p}{T}\, dT$$

(где c_p есть теплоемкость перегретого пара на изобаре $p_b = \text{const}$), преобразуем формулу (14-17) к виду

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_{2'} - T_2 \int_{T_b}^{T_1} \frac{c_p}{T}\, dT + \int_{T_b}^{T_1} c_p\, dT}{i_1 - i_3 + \int_{T_b}^{T_1} c_p\, dT}.$$

При данных i_1, i_2, T_1, T_2 термический к. п. д. η_t является функцией T_b; максимальное значение η_t отвечает условию $\partial\eta_t/\partial T_b = 0$. Продифференцировав по T_b полученное выражение для η_t и приравняв производную $\partial\eta_t/\partial T_b$ нулю, получим следующее уравнение для определения оптимальной температуры промежуточного перегрева $T_b^{\text{опт}}$:

$$\left(\frac{T_2}{T_b^{\text{опт}}} - 1\right)\left(i_1 - i_3 + \int_{T_b^{\text{опт}}}^{T_1} c_p\, dT\right) + \left(i_1 - i_{2'} - T_2 \int_{T_b^{\text{опт}}}^{T_1} c_p\, dT + \int_{T_b^{\text{опт}}}^{T_1} c_p\, dT\right) = 0.$$

Термический к. п. д. цикла при температуре промежуточного перегрева $T_b^{\text{опт}}$ имеет наибольшее значение, равное согласно формуле (14-17) и полученному уравнению для $T_b^{\text{опт}}$:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_b^{\text{опт}}}. \qquad (14\text{-}18)$$

14-6. ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ С ПАРОВОЙ МАШИНОЙ

На современных крупных тепловых электростанциях в качестве двигателей применяются только паровые турбины. Паровые машины можно встретить в настоящее время на железнодорожном транспорте, в локомобилях и на стационарных установках малой мощности.

Паровая машина является поршневым двигателем с возвратно-поступательным движением поршня. Она приводится в действие паром, который при помощи механизма автоматического парораспределения поступает в цилиндр, где адиабатически расширяется, производя при этом полезную работу; отработавший пар выпускается из цилиндра в конденсатор (или атмосферу).

Принципиальная схема паросиловой установки с паровой машиной такая же, как и для установки с турбиной; различна только конструкция двигателя.

Цикл паросиловой установки с паровой машиной изображен на рис. 14-29 и 14-30.

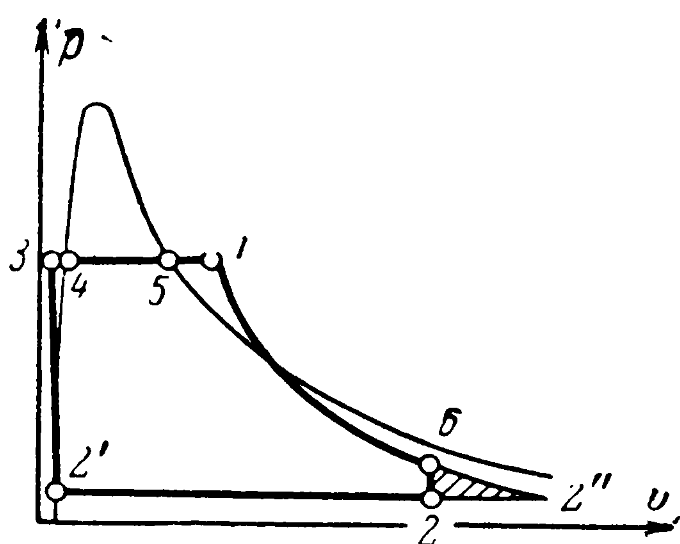


Рис. 14-29.

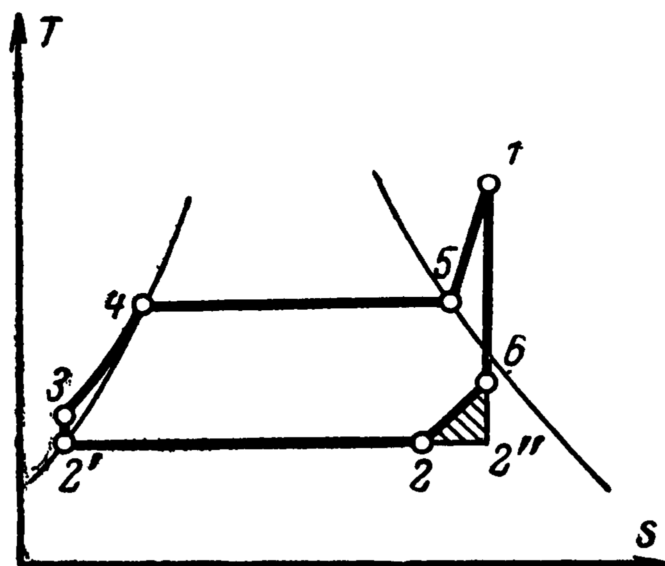


Рис. 14-30.

Так как установка с паровой машиной состоит из тех же агрегатов, что и паротурбинная установка, то процессы изменения состояния рабочего тела в этих установках аналогичны.

Исключение составляет лишь процесс расширения пара, который в паровой машине не доводится до конечного давления p_2, так как для этого понадобились бы рабочие цилиндры чрезвычайно больших размеров. Поэтому расширение пара в цилиндре машины производится лишь до некоторого давления $p_3 > p_2$, после чего открывается выпускной клапан и пар расширяется до давления p_2 уже вне цилиндра машины. Вследствие этого по последовательности процессов цикл паросиловой установки с паровой машиной сходен с циклом поршневого газового двигателя с подводом тепла при $p = \text{const}$. Относительно условности изображения процесса *62*—расширения пара вне машины на $T—s$ или $p—v$ диаграмме справедливы те же соображения, что и относительно соответствующего процесса в газовых поршневых двигателях.

Полезная работа паровой машины в результате неполного расширения пара уменьшается по сравнению с $i_1 - i_{2''}$ на величину

$$q_{26} - q_{22''} = (u_6 - u_2) - (i_{2''} - i_2) = i_6 - i_{2''} - (p_6 - p_2) v_2,$$

графически изображаемую на рис. 14-29 и 14-30 заштрихованными площадями. В некоторых случаях уменьшение полезной работы достигает 20% и более. Термический к. п. д. цикла установки с паровой машиной без учета затраты работы в питательном насосе определяется по следующей формуле:

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{(i_1 - i_{2'}) - [(i_2 - i_{2'}) + q_{2-6}]}{i_1 - i_{2'}} =$$

$$= \frac{i_1 - i_6 + (p_6 - p_2) v_2}{i_1 - i_{2'}} \qquad (14\text{-}19)$$

Если пренебречь малой величиной $(p_6 - p_2) v_2$, то приближенно

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_6}{i_1 - i_{2'}} = \frac{(i_1 - i_2) - \Delta i}{i_1 - i_{2'}}.$$

где $\Delta i = i_6 - i_2$ — уменьшение теплопадения вследствие неполного расширения пара в рабочем цилиндре.

Из уравнения (14-19) следует, что термический к. п. д. установки с паровой машиной при прочих равных условиях меньше, чем термический к. п. д. установки с паровой турбиной. Кроме того, при больших мощностях паровая машина имеет худший относительный эффективный к. п. д., чем турбина, вследствие чего различие между эффективными к. п. д. установок большой мощности с турбиной и с паровой машиной становится еще более значительным.

14-7. ЭФФЕКТИВНЫЙ К. П. Д. ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

В предыдущих параграфах был рассмотрен теоретический цикл паросиловых установок; в настоящем будет проанализирован действительный цикл этих установок.

НЕОБРАТИМОСТЬ ПРОЦЕССОВ В ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКЕ

В действительном цикле (рис. 14-32) каждый из составляющих цикл процессов является в отличие от теоретического цикла (рис. 14-31) в той или иной степени необратимым. Так, например, процессы *2′ 3* и *1 2* необратимы вследствие потерь на трение, а процессы *3 1* и *2 2′*

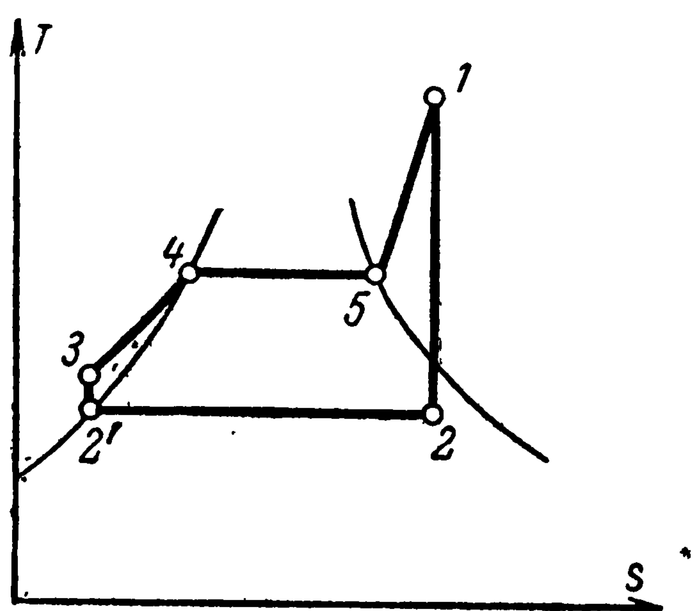


Рис. 14-31.

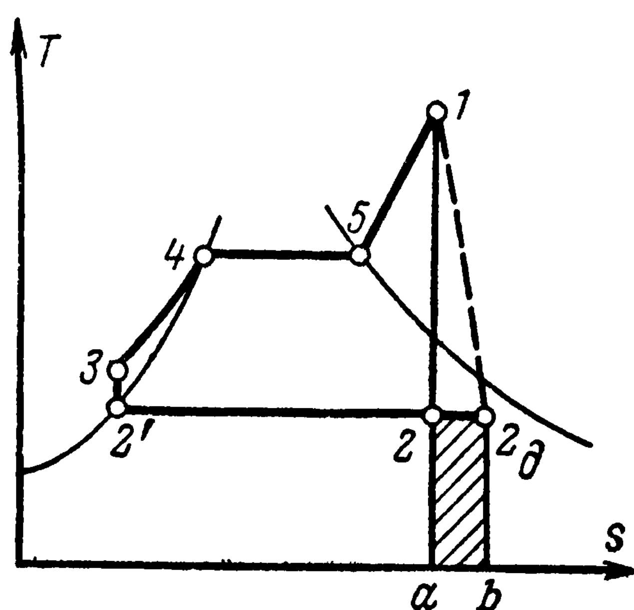


Рис. 14-32.

необратимы как вследствие действия сил трения, так и из-за теплообмена при конечной разности температур. Степень необратимости процесса *2′ 3* (сжатие воды в насосе), а следовательно, и потеря работы сравнительно малы, а в процессе *1 2* (расширение пара в турбине) — значительны, поскольку течение пара с большими скоростями, характерными для турбин, сопровождается заметными потерями работы. Необратимый адиабатический процесс *1 2* на термодинамической диаграмме условно изображается пунктирной линией *1* $2_д$. Такое изображение необратимого адиабатического процесса является вполне достаточным, так как для определения производимой при этом полезной работы, равной (гл. 3) убыли энтальпии, необходимо знать лишь начальное и конечное (но не промежуточные) состояния пара.

Процесс *3 5* парообразования в котле и *5 1* перегрева пара в пароперегревателе происходит при конечных перепадах температур между рабочим телом и теплоотдатчиком, т. е. является вообще необратимым; при этом состояние рабочего тела в каждой точке этого процесса несущественно отличается от состояния внутреннего равновесия, и поэтому этот процесс может рассматриваться как внутренне-равновесный (внешне-необратимый) и изображаться линией *3 4 5 1*.

То же самое относится и к процессу *2 2′* конденсации пара, при котором температура пара отличается на конечную величину от температуры окружающей среды, являющейся теплоприемником.

ПОТЕРИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ В ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКЕ

Каждый из необратимых процессов приводит к потере работоспособности и соответственно к уменьшению полезной работы, производимой паросиловой установкой.

Согласно сказанному в гл. 9 внешняя удельная полезная работа паросиловой установки, равная разности $q_1 - q_2$, может вычисляться по формуле

$$l' = l'_{0q} - \Sigma T' \Delta s^*_j,$$

где l'_{0q} — начальная работоспособность тепла $q_т = Q^р_н g_т$, которое выделялось бы при идеальном, т. е. при вполне совершенном, процессе сгорания действительно расходуемого в паросиловой установке количества топлива $g_т$ (отнесенного к 1 *кг* рабочего тела), равная:

$$l'_{0q} = \left(q_т - T' \int_{T'}^{T_г} ds \right) = \int_{T'}^{T_г} c_p^{п.с} \frac{T - T'}{T} dT. \qquad (14\text{-}20)$$

Здесь $T'\Delta s^*_j$ — потеря работоспособности в j-м элементе установки;

Δs^*_j — приращение энтропии всей системы в целом вследствие необратимости процесса в j-м элементе, равное сумме приращений энтропий теплоотдатчика Δs_{jT_0}, рабочего тела Δs_j и окружающей среды Δs_j;

$T_г$ — теоретическая температура горения при заданных условиях сжигания топлива;

$Q^р_н$ — теплота сгорания топлива в условиях установки при $p = \text{const}$.

Начнем анализ потерь работоспособности с рассмотрения котельного агрегата (схема прямоточного котла приведена на рис. 14-33; *1* — радиационная поверхность; *2* — перегреватель; *3* — водяной экономайзер; *4* — воздухоподогреватель; *5* — сепаратор).

Потеря работоспособности из-за рассеивания тепла через стенки топки в окружающую среду равна:

$$\Delta l'_{с.г} = \int_{T_{г.д}}^{T_г} c_p^{п.с} \frac{T - T'}{T} dT,$$

где $T_{г.д}$ — действительная температура горения, связанная с к. п. д. котельного агрегата $\eta_{кот}$ и температурой отходящих из теплосиловой установки дымовых газов $T_{вых}$ соотношением

$$\eta_{кот} = \frac{q_1}{q_т} = \frac{\int_{T_{вых}}^{T_{г.д}} c_p^{п.с} dT}{\int_{T'}^{T_г} c_p^{п.с} dT}. \qquad (14\text{-}21)$$

Численное значение $\eta_{кот}$ определяется из уравнения теплового баланса процесса горения.

Отходящие дымовые газы имеют температуру $T_{вых}$, значительно превышающую температуру T' окружающей среды; вследствие этого в атмосферу уносится тепло $\int_{T'}^{T_{вых}} c_p^{п.с} dT$, что приводит к дополнительной потере работоспособности на величину

$$\Delta l'_{0,ун} = \int_{T'}^{T_{вых}} c_p^{п.с} \frac{T - T'}{T} dT.$$

Суммарная потеря работоспособности в котлоагрегате составит:

$$\Delta l'_{0,\text{кот}} = \int\limits_{T_{\text{г.д}}}^{T_{\text{г}}} c_p^{\text{п.с}} \frac{T - T'}{T} dT + \int\limits_{T'}^{T_{\text{вых}}} c_p^{\text{п.с}} \frac{T - T'}{T} dT.$$

Прибавив и отняв от правой части интеграл $\int\limits_{T_{\text{вых}}}^{T_{\text{г.д}}} c_p^{\text{п.с}} \frac{T - T_1}{T} dT$ и учитывая, что

$$\int\limits_{T_{\text{вых}}}^{T_{\text{г.д}}} c_p^{\text{п.с}} dT = q_1 = q_{\text{т}} \eta_{\text{кот}},$$

получим:

$$\Delta l'_0 = l'_{0q} - q_{\text{т}} \eta_{\text{кот}} - T \int\limits_{T_{\text{вых}}}^{T_{\text{г.д}}} \frac{c_p^{\text{п.с}} dT}{T}.$$

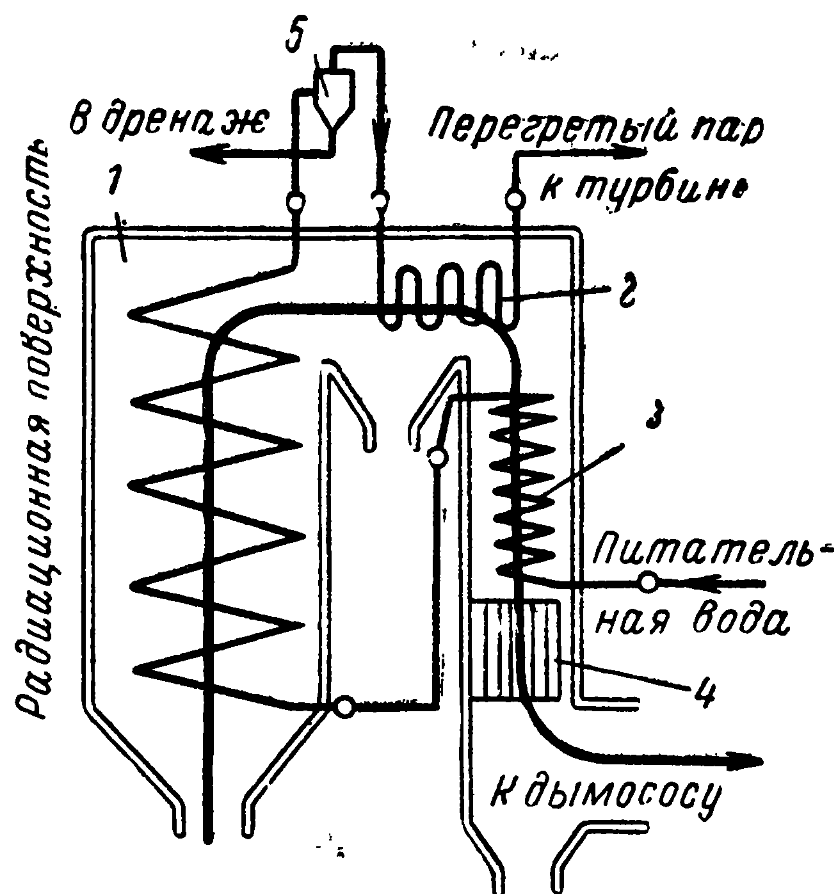


Рис. 14-33.

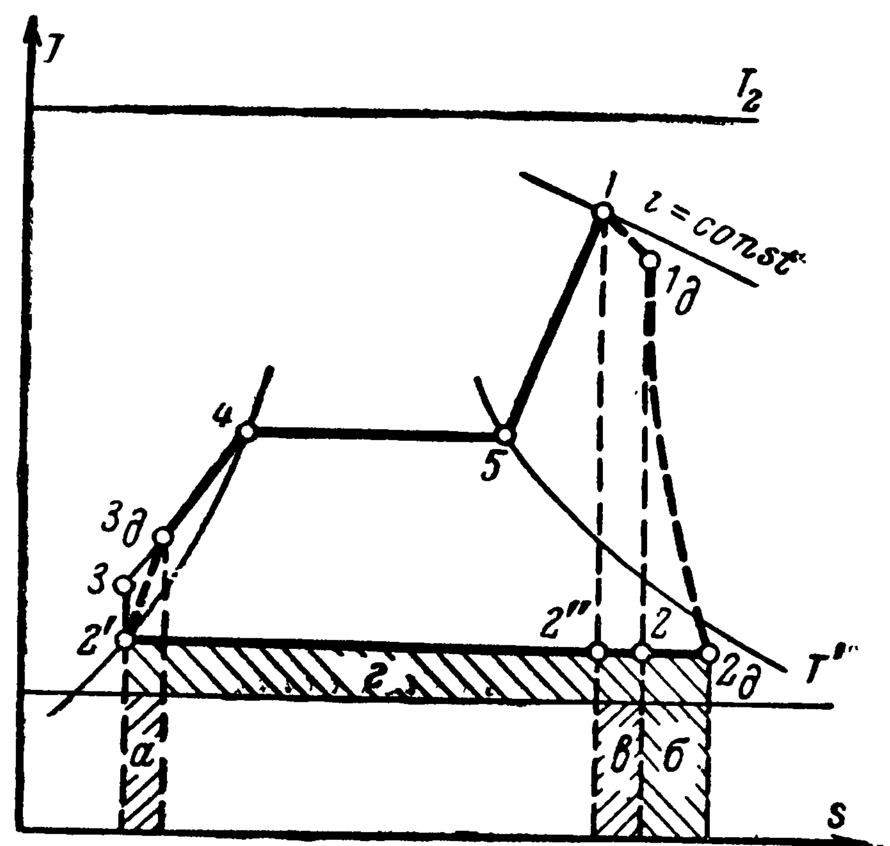


Рис. 14-34.

Коэффициент использования энергии в котлоагрегате, равный $1 - \frac{\Delta l'_{0,\text{кот}}}{l'_{0q}}$, составит:

$$\eta_{\text{э.кот}} = \frac{\eta_{\text{кот}} - \frac{T'_0}{q_{\text{т}}} \int\limits_{T_{\text{вых}}}^{T_{\text{г.д}}} \frac{c_p^{\text{п.с}}}{T} dT}{1 - \frac{T_1}{q_{\text{т}}} \int\limits_{T'_1}^{T_{\text{г}}} \frac{c_p^{\text{п.с}}}{T} dT}. \qquad (14\text{-}22)$$

Из выражения для коэффициента использования энергии в котельной установке и $\eta_{\text{кот}}$ следует, что с возрастанием $t_{\text{г}}$ коэффициент $\eta_{\text{э.кот}}$ стремится к $\eta_{\text{кот}}$.

Определим теперь потерю работоспособности в питательном насосе. Так как сжатие рабочего тела (воды) в насосе представляет собой необратимый адиабатический процесс $2'$ $3_{\text{д}}$ (рис. 14-34), то приращение энтропии системы[1] $\Delta s^*_{\text{н}}$ будет равно приращению энтропии рабочего

[1] Без учета механических потерь на валу насоса.

тела в этом процессе $\Delta s_{2'3д}$, а потеря работоспособности составит:

$$\Delta l'_{н} = T'\Delta s_{2'3_д}, \tag{14-23}$$

причем $\Delta l'_н$ численно равняется площади a.

Величина энтальпии воды в точке $3_д$ может быть определена по значению внутреннего к. п. д. насоса:

$$i_{3_д} = i_{2'} + \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}.$$

В процессе парообразования $3_д$ 1 к рабочему телу от горячих газов изобарически подводится количество тепла $q_1 = i_1 - i_{3д}$, равное также $q_т\eta_{кот}$.

Энтропия рабочего тела увеличивается при этом на $\Delta s_{3_д1}$, а энтропия горячих газов уменьшается на

$$\Delta s_{T_0} = \int_{T_{г.д}}^{T_{вых}} c_р^{п.с} \frac{dT}{T}.$$

Теплообмен между горячими газами и рабочим телом происходит при конечной разности температур, т. е. необратимо, поэтому $\Delta s_{T_0} + \Delta s_{3_д1} > 0$, а потеря работоспособности при парообразовании и коэффициент использования энергии будут равны:

$$\Delta l'_{оп} = T'(\Delta s_{3_д1} + \Delta s_{T_0}) = T'\left(\Delta s_{3_д1} - \int_{T_{вых}}^{T_{г.д}} c_p^{п.с} \frac{dT}{T}\right); \tag{14-24}$$

$$\eta_{э.п} = 1 - \frac{T'}{l'_{0q}}\left(\Delta s_{3_д1} - \int_{T_{вых}}^{T_{г.д}} c_p^{п.с} \frac{dT}{T}\right). \tag{14-25}$$

При подаче пара по паропроводу от пароперегревателя к турбине (процесс 1 $1_д$) имеют место как утечки тепла, численно равные разности $i_1 - i_{1д}$, так и потери на трение, равные $T'(s_{1_д} - s_1)$. Поэтому потери работоспособности в процессе 1 $1_д$ составят:

$$\Delta l'_{пп} = T'\left(\Delta s_{11_д} + \frac{i_1 - i_{1д}}{T'}\right). \tag{14-26}$$

Графически $\Delta l_{01\,1_д}$ изображается площадью b.

Потеря работоспособности при адиабатическом расширении пара в турбине равна:

$$\Delta l'_{от} = T'\Delta s_{1_д 2_д}.$$

В простейшем случае для турбин без отбора пара

$$\Delta s_{1_д 2_д} = \frac{i_{2д} - i_2}{T_2} = \frac{(i_{1_д} - i_2) - (i_{1_д} - i_{2_д})}{T_2};$$

$$i_{1_д} - i_{2_д} = \eta_т(i_{1_д} - i_2),$$

где $\eta_т$ — внутренний относительный к. п. д. турбины.

Тогда

$$\Delta l'_{от} = \frac{T'}{T_2}(1 - \eta_т)(i_{1_д} - i_2); \tag{14-27}$$

$$\eta_{э.т} = 1 - \frac{T'}{T_2}\frac{(1 - \eta_т)(i_{1_д} - i_2)}{l'_{0q}}, \tag{14-28}$$

причем $\Delta l'_{от}$ изображается площадью $б$.

При конденсации пара (процесс $2_д\ 2'$) окружающей среде передается тепло $i_{2_д}-i_{2'}$. Поэтому суммарное приращение энтропии составит:

$$\left(-\frac{i_{2_д}-i_{2'}}{T_2}+\frac{i_{2_д}-i_{2'}}{T'}\right),$$

а потеря работоспособности:

$$\Delta l'_{0\,кон}=\left(1-\frac{T'}{T_2}\right)(i_{2_д}-i_{2'})=(T_2-T')\,\Delta s_{2'2_д}. \qquad (14\text{-}29)$$

Потеря работоспособности в конденсаторе численно равняется площади *г*.

Относительная величина потерь работоспособности показана на рис. 14-35.

Потеря полезной работы за один цикл, равная сумме потерь работоспособности на всех участках цикла, в паросиловой установке составит:

$$\Delta l'_0=l'_{0q}-q_т\left(\eta_{кот}-\frac{T_0}{q_т}\int\limits_{T_{вых}}^{T_{г.д}}\frac{c_p^{п.с}}{T}\,dT\right)+$$
$$+T'(s_{3_д}-s_{2'})+T'\left(s_1-s_{3_д}-\int\limits_{T_{вых}}^{T_{г.д}}\frac{c_p^{п.с}}{T}\,dT\right)+$$
$$+T'\left(s_{1_д}-s_1+\frac{i_1-i_{1_д}}{T'}\right)+T'(s_{2_д}-s_{1_д})+$$
$$+(s_{2_д}-s_{2'})(T_2-T')$$

или после сокращений:

$$\Delta l'_0=l'_{0q}-q_т\eta_{кот}+(i_1-i_{1_д})+T_2(s_{2_д}-s_{2'}).$$

Здесь $q_т\eta_{кот}$ есть тепло $q_1=i_1-i_{3_д}$, подведенное к рабочему телу в процессе парообразования, а сумма $(i_1-i_{1_д})+T_2(s_{2_д}-s_{2'})$ представляет собой тепло q_2, отданное рабочим телом окружающей среде (через стенки паропровода и при конденсации пара).

Коэффициент использования энергии в паросиловой установке, равный $1-\Sigma\frac{\Delta l'_0}{l'_{0q}}$, составит (без учета механических потерь на валу турбины и в передающем механизме):

$$\eta_э=\frac{q_т\eta_{кот}}{l'_{0q}}-\frac{q_2}{l'_{0q}}. \qquad (14\text{-}30)$$

В простейшем случае установки без регенерации и без теплофикационных отборов пара

$$q_т\eta_{кот}=i_1-i_{3_д};$$
$$q_2=(i_{2_д}-i_{2'})+(i_1-i_{1_д}).$$

Подставив в (14-30) значения l'_{0q}, $q_т$ и q_2 и имея в виду, что

$$i_{2_д}=i_{1_д}-\eta_т(i_{1_д}-i_2),$$

а

$$i_{3_д}=\frac{i_3-i_{2'}}{\eta_н}+i_{2'},$$

получим окончательно:

$$\eta_э = \frac{\eta_{кот}}{1 - \frac{T'}{q_т}\int\limits_{T'}^{T_г}\frac{c_p^{п.с}}{T}\,dT} \cdot \frac{\eta_т(i_{1д} - i_2) - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}}{i_1 - i_{2'} - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}}. \qquad (14\text{-}31)$$

Коэффициент использования энергии $\eta_э$ характеризует совершенство паросиловой установки в термодинамическом отношении: чем больше $\eta_э$, тем совершеннее установка.

Умножив найденное значение $\eta_э$ на начальную работоспособность l'_{0q} и заменив $q_т$ через $\frac{i_1 - i_{3д}}{\eta_{кот}}$, получим выражение для полезной работы паросиловой установки:

$$l' = \eta_т(i_{1д} - i_2) - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}.$$

ЭФФЕКТИВНЫЙ К. П. Д. ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Эффективный к. п. д. всей паросиловой установки в целом равняется (без учета механических потерь на валу турбины и в передающем механизме):

$$\eta_e = \frac{l'}{q_т} = \eta_э\frac{l'_{0q}}{q_т}.$$

Если регенерации тепла и теплофикационных отборов пара нет, то согласно (14-31)

$$\eta_e = \eta_{кот}\frac{\eta_т(i_{1д} - i_2) - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}}{i_1 - i_{2'} - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}}. \qquad (14\text{-}32)$$

Так как в паросиловой установке из всего количества тепла $q_т$, которое может быть выделено при полном сгорании топлива, к рабочему телу подводится лишь $q_т\eta_{кот}$, а остальная часть $(1-\eta_{кот})q_т$ бесполезно теряется, то эффективность собственно процесса превращения тепла в механическую работу в паросиловой установке целесообразно характеризовать также отношением произведенной полезной работы l' к количеству переданного рабочему телу тепла $q_т\eta_{кот}$; это отношение называется частным эффективным к. п. д. паросиловой установки η'_e:

Ясно, что

$$\eta'_e = \frac{\eta_e}{\eta_{кот}}, \qquad (14\text{-}33)$$

причем согласно (14-31)

$$\eta'_e = \frac{\eta_т(i_{1д} - i_2) - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}}{i_1 - i_{2'} - \frac{i_3 - i_{2'}}{\eta_н}}. \qquad (14\text{-}34)$$

Из полученного выражения для частного эффективного к. п. д. паросиловой установки легко найти значение термического к. п. д. теоретического цикла; для этого достаточно в уравнении (14-34) положить $\eta_т = 1$, $\eta_н = 1$ и $i_{1д} = i_1$. В результате получим известную из предыдущего формулу

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - (i_3 - i_{2'})}{i_1 - i_3}$$

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО К. П. Д.

Распределение потерь работоспособности по отдельным элементам паросиловой установки удобно изображать в виде диаграммы (рис. 14-35).

Из этой диаграммы, относящейся к паросиловой установке высоких параметров, видно, что наибольшая потеря работоспособности имеет место в процессе парообразования. Эта потеря обусловлена тем, что подвод тепла от горячих газов к рабочему телу осуществляется путем теплообмена при конечной разности температур, т. е. необратимым образом, причем разность температур между горячими газами и рабочим телом составляет значительную величину. Так как состояние рабо-

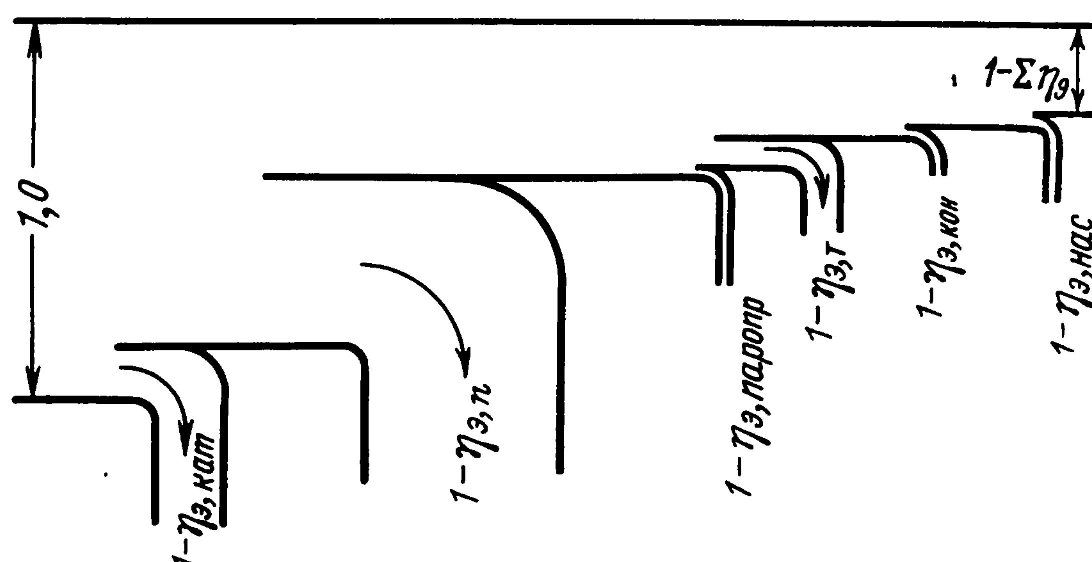


Рис. 14-35.

чего тела и горячих газов при подводе тепла меняется изобарически, а изменение энтропии равняется количеству тепла, поделенному на среднюю абсолютную температуру тела, то выражение для потери работоспособности в процессе парообразования может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta l'_{оп} = T'(i_1 - i_{зд})\left(\frac{1}{T^{ср}_{подв}} - \frac{1}{T^{ср}_{газ}}\right),$$

где $T^{ср}_{газ}$ — средняя температура горячих газов;

$T^{ср}_{подв}$ — средняя температура рабочего тела при подводе тепла.

Из выражения для $\Delta l'_{о.п}$ вытекает, что потеря работоспособности при парообразовании будет тем меньше, чем больше средняя температура рабочего тела в этом процессе.

Следующая по величине потеря работоспособности относится к котельной. Путем использования тепла отходящих газов для предварительного подогрева воды и воздуха эту потерю можно несколько снизить. Однако и при этом потеря работоспособности в котельной остается сравнительно большой (не менее 10%).

Потери работоспособности в турбине, паропроводах, конденсаторе и насосе в совокупности значительно меньше общих потерь в котельном агрегате.

Так как основная доля потерь в паросиловой установке обусловлена потерями при сжигании топлива и нагревании рабочего тела, то возникает вопрос, нельзя ли уменьшить эти потери и соответственно повысить эффективный к. п. д. установки за счет повышения температуры горения топлива. Легко убедиться, что ответ на этот вопрос может быть только отрицательным.

Действительно, согласно уравнению (14-32) полный эффективный к. п. д. установки η_e в явной форме от температуры горения не зависит; зависимость η_e от $t_г$ определяется исключительно зависимостью $\eta_{кот}$

от $t_г$, причем, так как η_e пропорционален $\eta_{кот}$, характер этой зависимости для η_e и $\eta_{кот}$ один и тот же. Но $\eta_{кот}$ с повышением температуры $t_г$ практически не изменяется. Поэтому увеличение температуры горения не будет приводить к сколько-нибудь заметному повышению η_e.

При уменьшении температуры горения потеря работоспособности в результате необратимого теплообмена между горячими газами и рабочим телом уменьшается, но еще больше уменьшается начальная работоспособность выделяющегося при сжигании топлива тепла, вследствие чего η_e не только не возрастает, но, наоборот, несколько понижается.

Наиболее действенный путь для повышения эффективного к. п. д. и экономичности паросиловой установки лежит в увеличении средней температуры рабочего тела в процессе подвода тепла, которое может быть достигнуто повышением начальных параметров пара, увеличением степени перегрева пара или введением промежуточного перегрева, применением регенерации тепла в цикле и бинарных циклов.

14-8. РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

Как уже указывалось в гл. 9, преимущество циклов с регенерацией тепла состоит в уменьшении внешней необратимости процесса подвода тепла к рабочему телу за счет частичного исключения прямого теплообмена между теплоотдатчиком и рабочим телом и замены его практически почти обратимым регенеративным подогревом рабочего тела.

Для осуществления регенерации необходимо, чтобы в цикле имелись участки, на которых подвод и отвод тепла производятся при одинаковых температурах.

В ранее рассмотренных циклах паросиловых установок таких участков нет, поскольку все тепло отводилось обычно при наинизшей температуре цикла t_2. Поэтому, для того чтобы регенерация в паросиловой установке стала возможной, необходимо видоизменить рабочий цикл ее так, чтобы отвод тепла в цикле осуществлялся (хотя бы в некоторой части) при тех же температурах, что и подвод тепла.

Теоретический цикл паросиловой установки с регенерацией тепла должен, следовательно, быть таким, как указано на рис. 14-36.

В этом цикле подогрев питательной воды (участок *3 4*) производится за счет тепла, выделяющегося при охлаждении и конденсации пара (участок *6 2*), в результате чего устраняется расход тепла от теплоотдатчика на участке *3 4* цикла; при этом количество тепла, отдаваемое на участке *6 2* и измеряемое площадью *6 d c 2 6*, должно быть равно количеству тепла, подводимого на участке *3 4* и измеряемого площадью *3 4 b a 3*, а это достигается тогда, когда кривые *3 4* и *2 6* эквидистантны.

Регенеративный цикл по сравнению с обычным циклом паросиловой установки имеет при той же самой средней температуре отвода тепла более высокую среднюю температуру подвода тепла и поэтому обладает более высоким термическим к. п. д., меньшим, однако, термического к. п. д. цикла Карно с максимальной температурой, равной температуре перегретого пара t_1. В цикле с регенерацией тепла потеря работоспособности при теплообмене между горячими газами и рабочим телом будет меньше, поскольку устраняется необратимый подвод тепла от теплоотдатчика на участке *3 4*, а эффективный к. п. д. вследствие этого будет больше, чем в обычном цикле.

Использование тепла, отводимого на участке *6 2* цикла, для регенеративного подогрева воды приводит, как это видно из рис. 14-36, к уменьшению производимой при расширении пара работы, вследствие чего полезная удельная работа в цикле с регенерацией меньше, чем

в обычном цикле, т. е. регенеративный цикл характеризуется бо́льшим удельным расходом пара. Однако удельный расход тепла благодаря уменьшению q_1 оказывается при этом меньшим.

На практике регенеративный подогрев питательной воды осуществляется путем отборов из турбины некоторого количества пара, который, конденсируясь в специальных подогревателях, отдает часть тепла питательной воде. Пар отбирается последовательно из нескольких ступеней, после того как он произвел работу в предшествующих ступенях турбины.

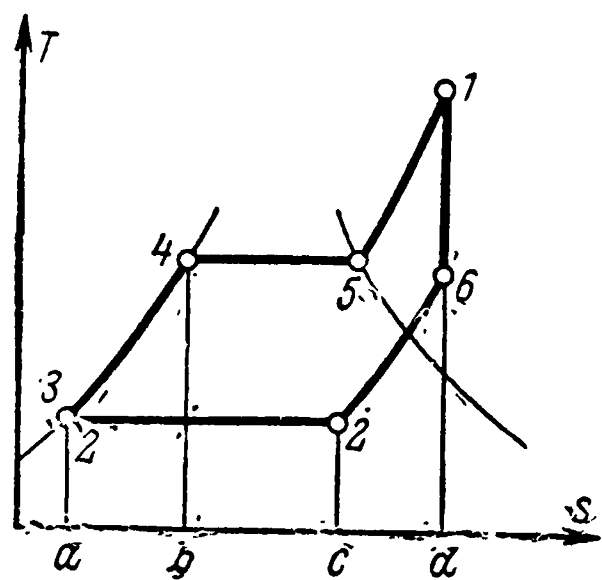


Рис. 14-36.

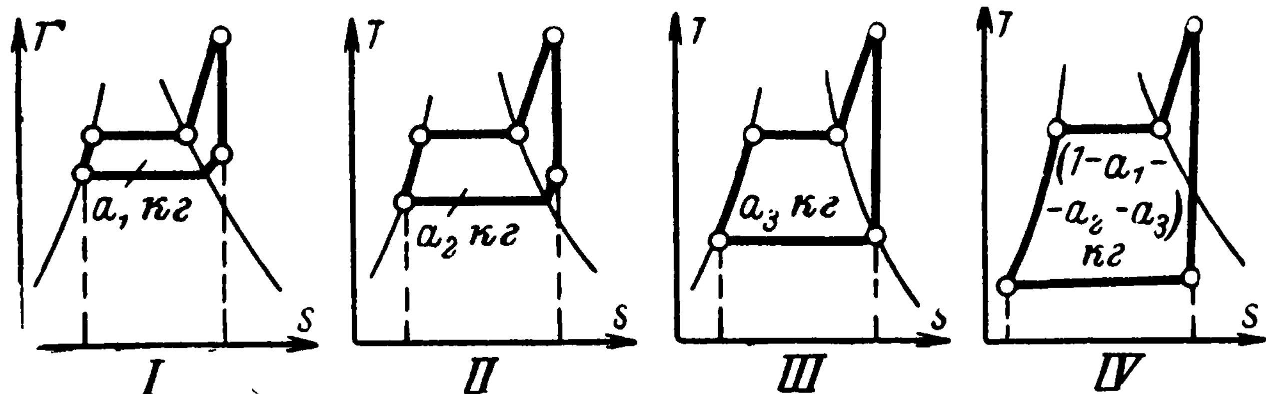


Рис. 14-37.

При таком способе отбора тепла состояние основного потока пара в турбине остается таким же, как и в цикле без регенерации.

Прямое изображение регенеративного цикла с отбором пара в термодинамических диаграммах затрудняется тем, что эти диаграммы строятся для определенного постоянного количества (обычно 1 *кг*) рабочего вещества, тогда как в регенеративном цикле количество пара меняется от ступени к ступени.

Можно, однако, строить эти диаграммы для каждой из отбираемых частей пара; тогда весь цикл изобразится в виде совокупности нескольких составляющих циклов, как указано на рис. 14-37.

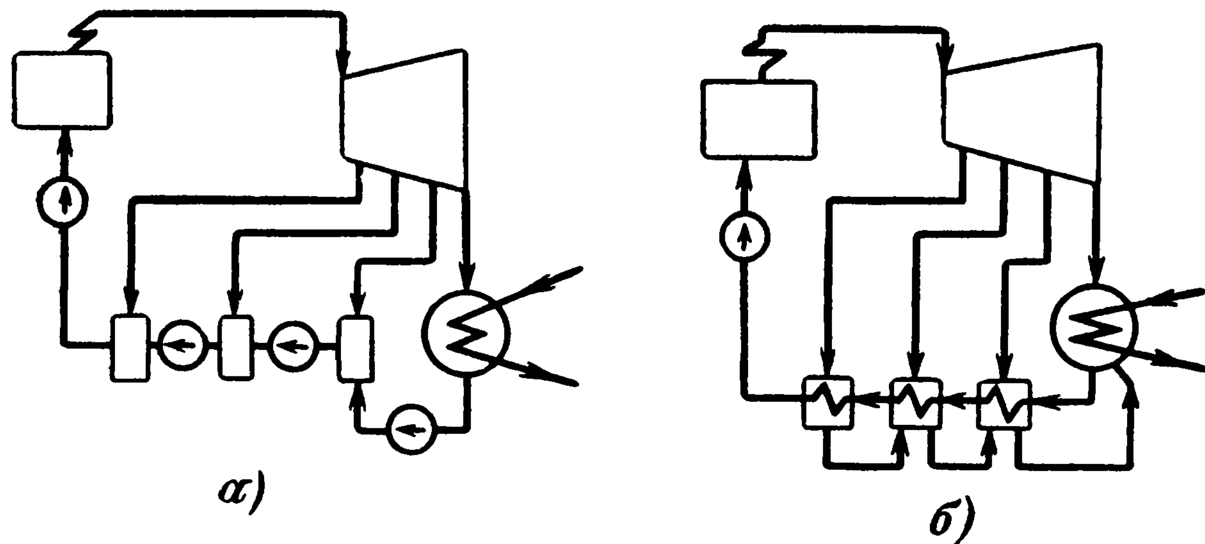


Рис. 14-38.

Подогрев питательной воды отобранным из турбины паром производится в регенеративных подогревателях, которые могут быть смешивающими или поверхностными. В первом случае греющий пар смешивается с подогреваемой им питательной водой, во втором случае выделяющееся тепло конденсации пара передается через стенки труб теплообменника подогреваемой воде, а образующийся конденсат греющего пара включается тем или иным способом в общий поток питательной воды.

В зависимости от способа включения конденсата греющего пара в общий поток питательной воды возможны различные схемы регенеративного подогрева, которые отличаются как технико-экономическими, так и эксплуатационными характеристиками. На рис. 14-38 приведены

наиболее простые схемы регенеративного подогрева питательной воды, а именно «смешивающая схема» *а* и «каскадная схема» *б*, в которой конденсат греющего пара каскадно перетекает в расположенные ниже подогреватели.

ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д.

В регенеративном цикле часть пара из турбины отбирается для подогрева питательной воды, вследствие чего удельная полезная внешняя работа $l'_{рег}$ будет меньше полезной работы $l'=i_1-i_2$ того же цикла без регенерации тепла на величину

$$\sum_{j=1}^{n} a_j(i_j^{п}-i_2)=\sum_{j=1}^{n} a_j(h-h_j),$$

где a_j — доля отбираемого для j-го подогревателя пара;
$i_j^{п}$ — энтальпия пара на входе в j-й подогреватель;
$h=i_1-i_2$ — общий располагаемый теплоперепад в турбине;
$h_j=i_1-i_j^{п}$ — теплоперепад перед j-м отбором.

Количество пара, отбираемого в регенеративные подогреватели, определяется из уравнений теплового баланса.

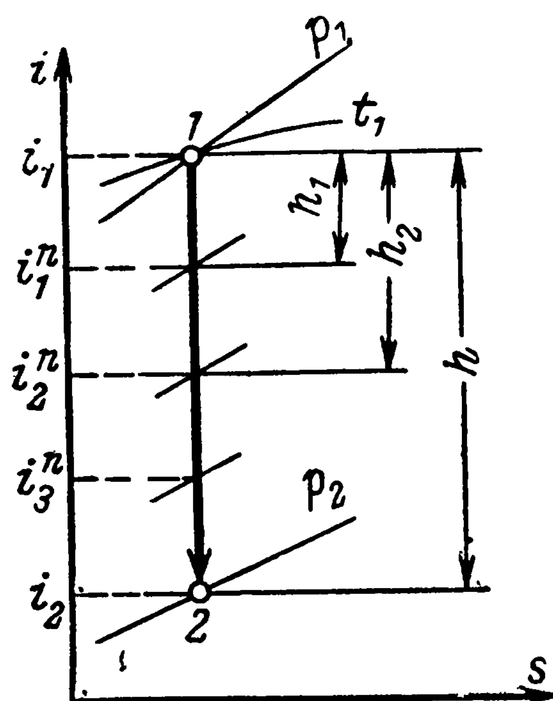


Рис. 14-39.

Для смешивающей схемы эти уравнения (без учета утечек тепла) имеют вид:

$$\left(1-\sum_{j=1}^{n} a_j\right)(i_j^{в}-i_{j+1}^{в})=a_j(i_j^{п}-i_j^{в}).$$

Здесь j — порядковый номер отбора, отсчитываемый сверху вниз, а $i_j^{п}$ и $i_j^{в}$ — удельные энтальпии пара в j-м подогревателе и воды на выходе из него. Для каскадной схемы уравнения теплового баланса имеют несколько иной вид.

Энтальпия пара в каждой из точек отбора определяется по выбранному распределению температур нагрева воды между ступенями при помощи i—s диаграммы (рис. 14-39).

Так как полезная работа регенеративного цикла $l'_{рег}$ равна

$$h-\sum_{j=1}^{n} a_j(h-h_j),$$

а количество подведенного тепла $q_1=i_1-i^в$, то термический к. п. д. теоретического цикла с регенерацией тепла составит:

$$\eta_{t рег}=\frac{i_1-\sum_{j=1}^{n} a_j(i_1-i_j)}{i_1-i^в}. \qquad (14\text{-}35)$$

14-9. БИНАРНЫЕ ЦИКЛЫ

Отсутствие вещества, которое удовлетворяло бы одновременно всем основным требованиям, предъявляемым к рабочему веществу паросиловых установок, вызвало мысль о применении в одной установке двух рабочих тел, каждого в определенном интервале температур, по отношению к которым давление насыщенных паров этого вещества наиболее приемлемо.

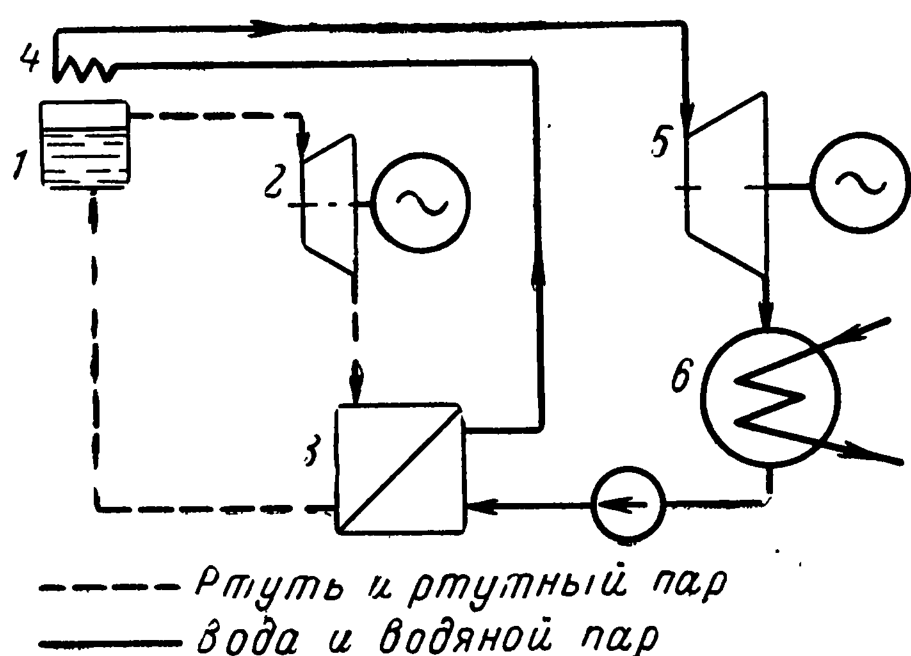


Рис. 14-40.

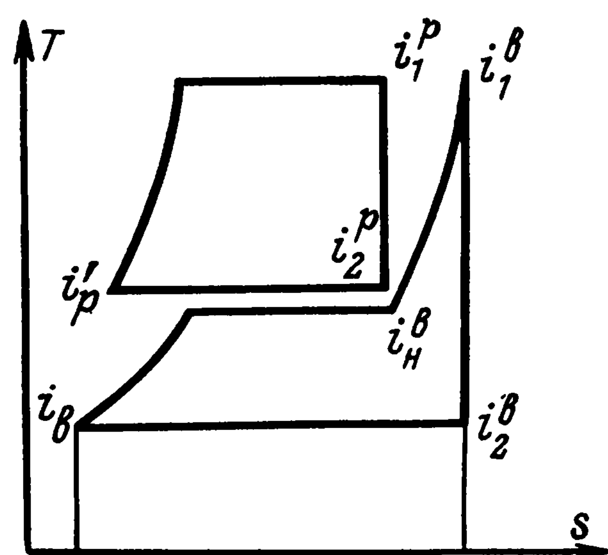


Рис. 14-41.

Циклы с двумя рабочими телами получили название **бинарных циклов**. На практике осуществлены пока только ртутно-водяные бинарные установки.

Схема бинарной установки приведена на рис. 14-40.

Ртутный пар, образующийся в ртутном котле *1*, поступает из котла в турбину *2*. После расширения в турбине ртутный пар направляется в так называемый конденсатор-испаритель *3*, где конденсируется, причем выделяющаяся при конденсации теплота используется для образования водяного пара. Жидкая ртуть из конденсатора-испарителя вновь направляется в ртутный котел, а водяной пар поступает в пароперегреватель *4*, после чего подается в паровую турбину *5*, где производит полезную работу. Отработавший водяной пар отдает тепло охлаждающей воде в конденсаторе *6*; получившаяся при конденсации пара вода вновь направляется в конденсатор-испаритель.

Бинарный цикл в T—s диаграмме показан на рис. 14-41. В верхней ступени бинарного цикла применяется сухой насыщенный ртутный пар, давление p_1 которого при температуре $t_1=515$—$550°$ С составляет всего лишь 10—15 *бар*. После адиабатического расширения в турбине до давления $p_2=0{,}1\div0{,}06$ *бар*, что соответствует температуре 250—230° С, ртутный пар конденсируется, отдавая тепло для испарения воды. Так как теплота испарения ртути относительно мала и составляет в применяемом интервале давлений от 284 до 297 *кдж/кг*, то для испарения каждого килограмма воды необходимо сконденсировать 10—12 *кг* ртути. Отношение массы ртути к массе воды в цикле бинарной установки называется кратностью ртути и обозначается через m

$$m=\frac{G_р}{G_в}.$$

Ввиду необходимости иметь в конденсаторе-испарителе для интенсивного теплообмена некоторый перепад температур (порядка 10° С) насыщенный водяной пар в конденсаторе-испарителе образуется при температуре 240—220° С, что соответствует давлению около 30 *бар*.

Начальное давление как ртутного, так и водяного пара в бинарном цикле сравнительно невелико, а разрежение в конденсаторе имеет ту же величину, что и в обычных пароводяных установках.

Так как теплоемкость жидкой ртути очень мала и при 0° С равна всего 0,138 *кдж/кг·град*, то средняя температура подвода тепла в цикле от газового подогрева жидкой ртути уменьшается незначительно. Поэтому регенеративного подогрева в ртутной ступени бинарного цикла не применяют. В пароводяной ступени ввиду большой теплоемкости воды регенерация заметно повышает к. п. д. цикла и по этим причинам вводится обычно в цикл. Перегрев водяного пара применяют для уменьшения его конечной влажности.

Так как средняя температура подвода тепла в процессе перегрева водяного пара ниже, чем средняя температура подвода тепла в ртутном цикле, то перегрев водяного пара несколько снижает термический к. п. д. бинарного цикла в целом. По этим же соображениям всякий непосредственный подвод тепла в нижней ступени (минуя верхнюю) приводит к уменьшению термического к. п. д. цикла и поэтому нежелателен.

В бинарном цикле количества ртутного и водяного пара неодинаковы; поэтому при изображении этого цикла на $T—s$ диаграмме (рис. 14-41) нижнюю ступень цикла строят для 1 *кг* водяного пара, а верхнюю — для m *кг* ртутного пара и притом так, чтобы процесс адиабатического расширения ртути проходил над точкой, соответствующей состоянию сухого насыщенного водяного пара. Площадь верхней ступени цикла численно равна работе, производимой m *кг* ртути, на нижней — работе 1 *кг* водяного пара.

В бинарных установках общая полезная работа слагается из работ турбин ртутного и водяного пара за вычетом работы, затрачиваемой на привод насосов. Термический к. п. д. бинарного цикла с перегревом водяного пара без регенерации (без учета работы насосов) равняется:

$$\eta_{t,\text{бин}} = \frac{l'_{\text{р}} + l'_{\text{в}}}{q_1} = \frac{m\,(i_1^{\text{р}} - i_2^{\text{р}}) + (i_1^{\text{в}} - i_2^{\text{в}})}{m\,(i_1^{\text{р}} - i'_{\text{р}}) + (i_1^{\text{в}} - i_{\text{н}}^{\text{в}})}, \qquad (14\text{-}36)$$

где кратность ртути m определяется из уравнения теплового баланса конденсатора-испарителя

$$m = \frac{i_{\text{н}}^{\text{в}} - i'_{\text{в}}}{i_2^{\text{р}} - i'_{\text{р}}},$$

а индексы у энтальпий соответствуют обозначениям на рис. 14-41.

Заметим, что уравнение для термического к. п. д. бинарного цикла без перегрева с помощью преобразований, аналогичных тем, которые были применены в § 14-2 при анализе цикла Ренкина, может быть преобразовано к виду

$$1 - \eta_{t,\text{бин}} = (1 - \eta_{\text{К}})\,\frac{c^{1\text{в}}}{mc^{1\text{р}}}\,\frac{\dfrac{r_1^{\text{в}}}{c^{1\text{в}}T_1^{\text{в}}} + \dfrac{T_1^{\text{в}} - T_2}{T_2}}{\dfrac{r_1^{\text{р}}}{c^{1\text{р}}T_1} + \dfrac{T_1 - T_2^{\text{р}}}{T_1}}.$$

Здесь $\eta_{\text{К}}$ есть термический к. п. д. цикла Карно между наивысшей T_1 и наинизшей T_2 температурами; $T_1^{\text{в}}$ — температура водяного пара, не-

значительно меньшая температуры жидкой ртути $T_2^р$; теплота парообразования воды $r_1^в$ отнесена к температуре $T_1^в$, а теплота парообразования ртути $r_1^р$ — к температуре T_1.

Из приведенной формулы видно, что по мере уменьшения до единицы второго множителя в правой части этой формулы термический к. п. д. бинарного цикла приближается к к.п.д. цикла Карно.

Термический к. п. д. бинарных циклов достигает 0,9—0,95 от величины термического к. п. д. цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур, и является наибольшим по сравнению со всеми другими циклами, применяемыми в настоящее время. При начальной температуре цикла $t_1=500°$ C ($p_1^р=8,5$ *бар*) и конечной температуре $t_2=28,6°$ C ($p_2^в=0,04$ *бар*) термический к. п. д. бинарного цикла с регенерацией $\eta_t=57,2\%$, что значительно больше термических к. п. д. паросиловых установок даже высоких параметров. При переходе к температурам 550—600° С к. п. д. бинарного цикла еще более возрастает.

Для использования низких арктических температур, при которых вода имеет слишком малое давление насыщения, возможно кроме надстройки над пароводяным циклом верхней ступени ртутного цикла применение нижней ступени с низкокипящими веществами.

14-10. ТЕПЛОФИКАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ

В паросиловой установке лишь незначительная доля (30—40%) тепла, выделяющегося при сгорании топлива, преобразуется в полезную работу. Наибольшая часть тепла передается воде, охлаждающей конденсатор при температурах, незначительно превышающих (на 10—15° С) атмосферную, и поэтому бесполезно теряется.

С другой стороны, для бытовых и технологических нужд наряду с электроэнергией требуется тепло сравнительно невысоких температур (80—100° С). Источником этого тепла может служить пар после расширения его в турбине или охлаждающая конденсатор вода при условии, что давление, до которого производится расширение пара в турбине (всего количества *G* или только некоторой доли его), будет повышено. В этом случае тепло сжигаемого топлива будет использоваться для получения как полезной работы, так и требующегося тепла низкой температуры.

Одновременная выработка в одной и той же паросиловой установке электрической энергии и тепла низкой температуры является значительно более выгодной по сравнению с раздельной выработкой электрической энергии и тепла.

Комбинированная выработка на тепловых электрических станциях электрической энергии и тепла для технологических и бытовых нужд (за счет отбора и использования отработавшего пара) на базе централизованного теплоснабжения называется т е п л о ф и к а ц и е й. Теплофикация является одним из важнейших методов экономии топлива в народном хозяйстве. Осуществление в широких масштабах теплофикации является выдающимся достижением советской энергетики.

На рис. 14-42 приведена принципиальная схема простейшей теплофикационной установки с противодавлением, состоящей из котла *1* с пароперегревателем *2*, турбины *3* с находящимся с ней на одном валу генератором электрического тока *4*, потребителя тепла *5* и насоса *6*.

На рис. 14-43 изображен теоретический цикл этой теплофикационной установки в координатах *T*—*s*.

С термодинамической точки зрения теплофикационная установка предназначается для преобразования с возможно меньшей степенью необратимости тепла Q_1, выделяющегося при сгорании топлива, в полезную работу (электрическую энергию) L' и тепло $Q_2^{потр}$, отданное при температуре $t_2 > t_0$, на бытовые и технологические нужды (здесь $Q_1 = Gq_1$; $L' = Gl'$).

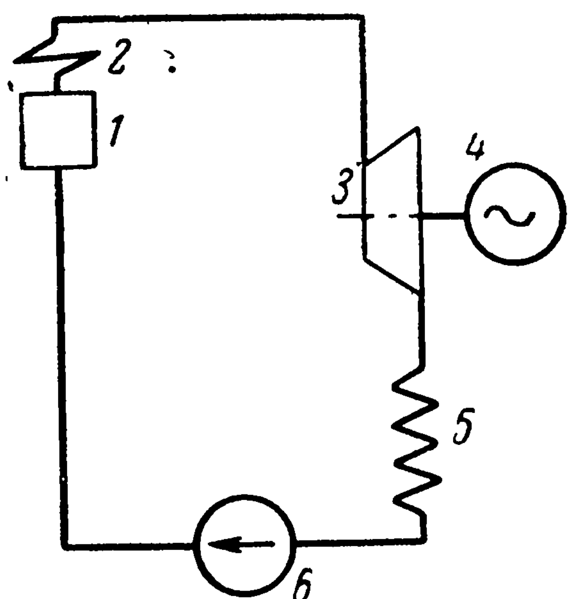


Рис. 14-42.

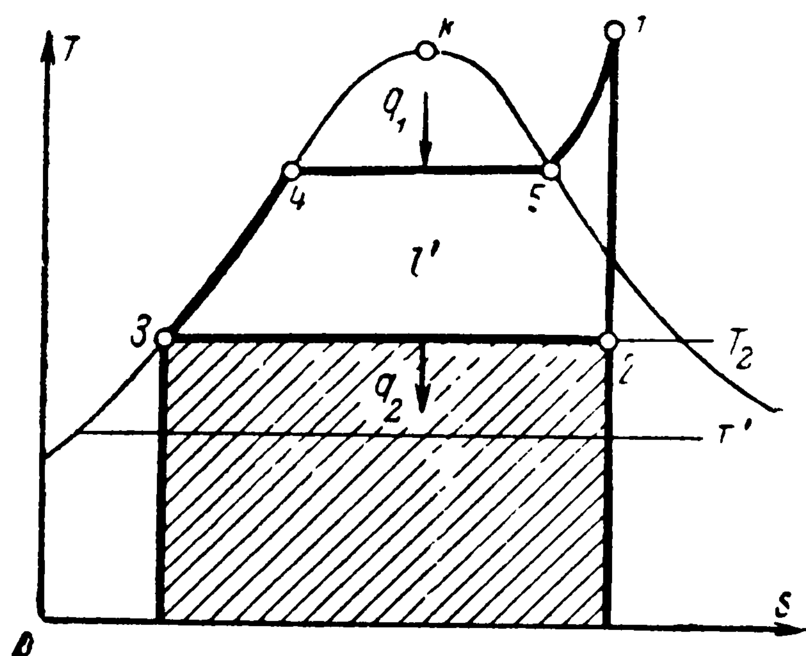


Рис. 14-43.

Отношение $L'/Q_2^{потр}$ называется удельной выработкой электроэнергии на базе потребления тепла. Чем больше $L'/Q_2^{потр}$, тем выше экономичность теплофикационной установки.

14-11. ТРЕБОВАНИЯ К РАБОЧЕМУ ВЕЩЕСТВУ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

Термический к. п. д. цикла, как известно, определяется отношением средних температур подвода и отвода тепла в цикле; с увеличением этого отношения термический к. п. д. возрастает, с уменьшением убывает.

В паросиловых установках, работающих на водяном паре, наинизшая возможная температура цикла составляет около 25° С; дальнейшее снижение температуры технически трудно осуществимо из-за весьма малых давлений насыщения, соответствующих таким температурам.

При работе установки в средних широтах и особенно в летних условиях эта температура лишь немногим превосходит наинизшую возможную температуру — температуру окружающей среды. Однако в зимних условиях или в северных областях температура окружающей среды бывает значительно ниже, вследствие чего термический к. п. д. установки мог бы быть повышен за счет понижения температуры отвода тепла в цикле, что, однако, практически невозможно из-за свойств воды.

Таким образом, свойства рабочего тела (в рассматриваемом случае воды) ограничивают возможное повышение термического к. п. д. цикла за счет понижения средней температуры отвода тепла.

Термический к. п. д. паросилового цикла можно было бы также повысить путем перегрева пара до возможно более высокой температуры; это, однако, ограничивается прочностью металлов при высоких температурах и давлениях.

Но и при указанных ограничениях максимальной температуры в цикле имеются пути для дальнейшего повышения термического к. п. д. цикла за счет повышения *средней* температуры подвода тепла в цикле.

Приближение средней температуры подвода тепла в паросиловом цикле к предельно допустимой максимальной температуре могло бы дать значительный экономический эффект. Например, в цикле с $p_1 =$

$=90$ *бар* и $t_1=550°$ С средняя температура подвода тепла даже при условии, что подогрев воды до температуры кипения производится за счет регенерации, составляет всего около 336° С. Если принять, что температура отвода тепла в цикле составляет 28,6° С (соответственно $p_2=$ $=0{,}04$ *бар*), то повышение средней температуры подвода тепла до максимальной позволило бы увеличить термический к. п. д. цикла с 50,5 до 63,2%.

Из рассмотрения цикла паросиловой установки в T—s диаграмме (рис. 14-44) видно, что повышение средней температуры подвода тепла в цикле при заданной максимальной температуре сопряжено с увеличением начального давления p_1. Однако в случае водяного пара даже при $p_1=300$ *бар* и регенеративном подогреве питательной воды до

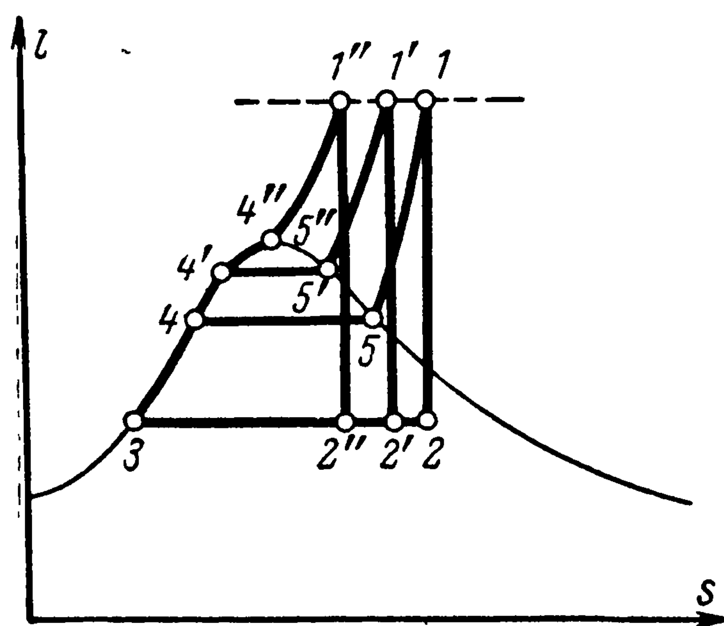


Рис. 14-44.

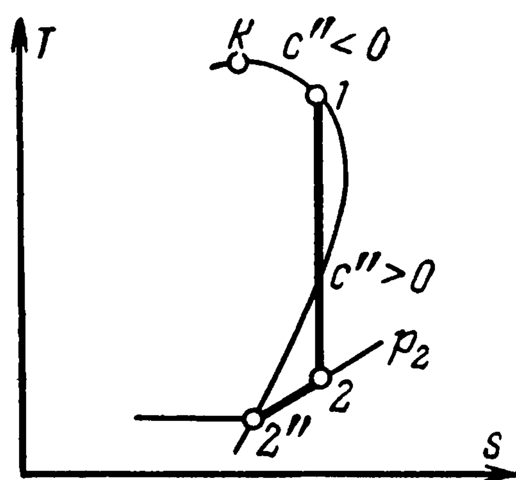


Рис. 14-45.

300° С (как и при 90 *бар*) средняя температура подвода тепла при $t_1=$ $=550°$ С составляет 421° С, что соответствует термическому к. п. д. цикла 56,4%.

Таким образом, даже при очень высоком давлении, когда вся установка будет крайне громоздкой и дорогостоящей, водяной пар не позволяет наилучшим образом использовать температурный предел, который уже освоен благодаря достижениям металлургии.

Из сказанного ясно, что принципиально возможно, применив в паросиловой установке более подходящее рабочее вещество, получить больший термический к. п. д., чем тот, который достигается в различных, даже наиболее совершенных пароводяных циклах.

С термодинамической точки зрения наилучшее рабочее вещество должно обладать следующим основным свойством: его критическая температура должна быть значительно выше предельных температур, применяемых в настоящее время в паросиловых установках. В этом случае мог бы быть осуществлен цикл без перегрева пара с изотермическим подводом тепла на значительном участке (кроме процесса подогрева жидкости), в котором средняя температура подвода тепла имеет наибольшее значение.

Помимо этого основного требования, диктуемого термодинамическими соображениями, к рабочему веществу в паросиловых установках предъявляется еще ряд требований, вытекающих из технических, технико-экономических и эксплуатационных условий.

Технические требования, предъявляемые к рабочему веществу, касаются прежде всего величины давлений в цикле. Как уже неоднократно отмечалось, с точки зрения термодинамики существенной является только температура цикла, но так как в случае двухфазного состояния вещества температура однозначно связана с давлением, то выбор рабочего интервала температур оказывается зависящим от величины давления насыщенного пара. Рабочее вещество должно иметь такие свойства, чтобы, с одной стороны, при обычных наинизших температурах в цикле

25—28° C давление насыщенных паров, определяющее давления в конденсаторе, было не слишком низким и, с другой стороны, при наивысших температурах цикла давление насыщенных паров было не слишком большим.

Технические требования касаются также влажности пара в конце адиабатического расширения, которая не должна превышать определенного предела. Очевидно, что величина влажности в конце процесса расширения определяется видом верхней (правой) пограничной кривой.

Ранее было сказано, что вблизи критической точки k все вещества имеют отрицательную теплоемкость c''. При более низких температурах эта теплоемкость может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Вид верхней пограничной кривой для различных значений c'' изображен ниже на T—s диаграммах (рис. 14-45, 14-46 и 14-47).

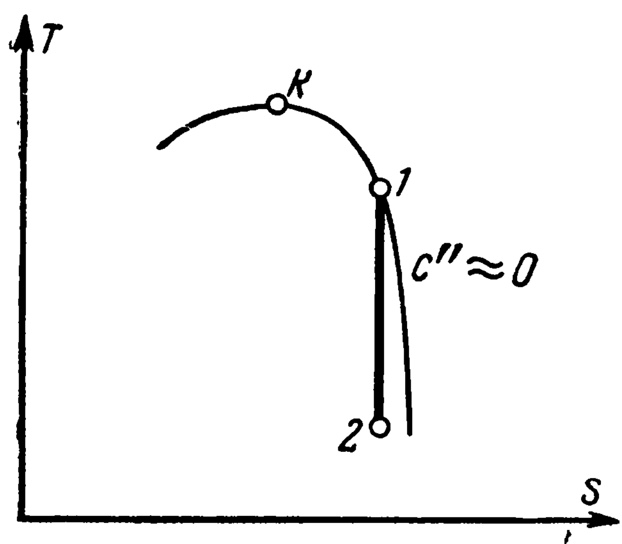


Рис. 14-46.

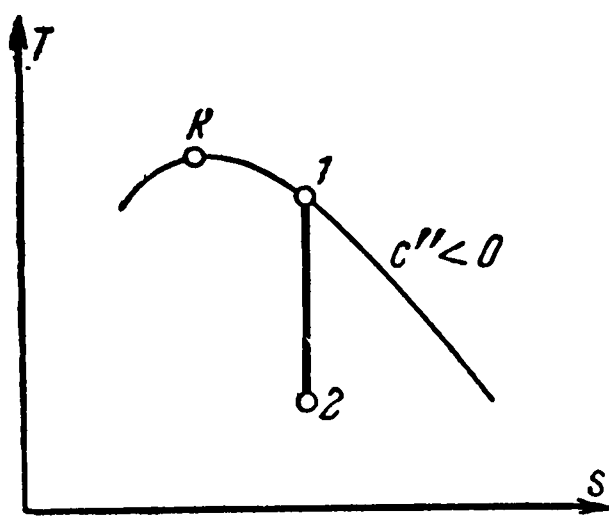


Рис. 14-47.

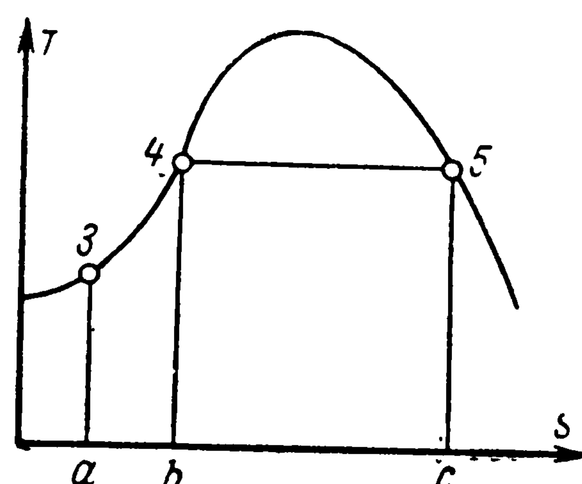


Рис. 14-48.

Если $c''>0$ (рис. 14-45), то при адиабатическом расширении может образоваться перегретый пар. Вследствие этого появится нежелательный участок $2\ 2''$, на котором тепло будет отводиться при более высокой температуре, чем наинизшая температура цикла.

Если $c''<0$ и велико по абсолютной величине (рис. 14-47), то пар в конце расширения окажется чересчур влажным. Наиболее выгодный вид верхней пограничной кривой с учетом отклонения реального процесса расширения от адиабаты вправо соответствует небольшому отрицательному значению c'' (рис. 14-46). При этом, с одной стороны, влажность в конце расширения невелика, а с другой стороны, весь процесс отвода тепла происходит в области влажного пара.

Характер нижней пограничной кривой рабочего вещества или величина теплоемкости в жидком состоянии c' имеет также существенное значение. При большой величине c' или при пологой левой ветви пограничной кривой тепло, затрачиваемое на подогрев жидкости от наинизшей температуры до температуры кипения, может оказать существенное влияние на среднюю температуру подвода тепла в цикле в сторону уменьшения ее.

На рис. 14-48 площадь *3 4 b a 3* графически представляет собой тепло, затрачиваемое на подогрев жидкости, площадь *4 5 c b 4* — тепло испарения.

Чем больше отношение тепла, затрачиваемого на подогрев жидкости, к теплоте испарения, тем, очевидно, ниже средняя температура подвода тепла и тем меньше термический к. п. д. цикла.

Вода имеет весьма большую теплоемкость в жидком состоянии, вследствие чего тепло, затрачиваемое на подогрев воды, существенно влияет на среднюю температуру подвода тепла, уменьшая ее. Это отрицательное свойство воды в паросиловых циклах компенсируют применением регенерации. Однако осуществление регенерации сильно усложняет установку и, кроме того, неполностью устраняет потери за счет необратимости.

Из § 14-2 мы уяснили, что термический к. п. д. цикла Ренкина существенно зависит от значения числа Клаузиуса $\text{Kl}=r/c'T$, отнесенного к наивысшей температуре цикла:

$$\eta_t=\eta_{\text{К}}\frac{\text{Kl}}{\text{Kl}+\eta_{\text{К}}}.$$

При очень больших значениях числа Клаузиуса термический к. п. д. цикла не отличается от термического к. п. д. цикла Карно.

Таким образом, наилучшим рабочим веществом является то, число Клаузиуса которого $\text{Kl}=r/c'T$ в рабочем интервале температур имеет наибольшее значение.

Сказанное относится к циклам не только с насыщенным паром, но и с перегревом пара.

Теплота парообразования, как это видно из уравнений гл. 6, при обоих равных условиях пропорциональна критической температуре. Соответственно этому в заданном интервале рабочих температур теплота парообразования, а соответственно и число Клаузиуса будут иметь тем большее значение, чем выше критическая температура рабочего вещества.

Число Клаузиуса, далее, тем больше, чем ниже теплоемкость жидкости c'; уместно напомнить, что последняя у многоатомных жидкостей больше, чем у одноатомных.

Рабочее вещество, имеющее высокую критическую температуру при умеренном значении критического давления и сравнительно малую теплоемкость в жидком состоянии, является наилучшим с термодинамической точки зрения. При использовании такого рабочего вещества отпадает необходимость в регенерации тепла, поскольку рабочий цикл и без того будет близок к циклу Карно. Далее, давление насыщенных паров при температуре окружающей среды не должно быть чрезмерно малым, а удельный объем насыщенных и перегретых паров должен быть сравнительно небольшим. При этих условиях габариты теплосиловой установки будут минимальными и компактными. Желательно также, чтобы удельная энтальпия рабочего тела имела возможно большую численную величину.

Наряду с перечисленными требованиями нужно также, чтобы рабочее вещество было достаточно распространенным, неядовитым, не оказывало корродирующего действия на металлы, было химически стойким при высоких температурах и т. п.

Все эти требования трудно выполнимы; до настоящего времени не найдено вещества, которое полностью удовлетворяло бы этим требованиям.

Анализ многочисленных реальных веществ показал, что трудности возникают уже при попытке найти вещество, удовлетворяющее основному требованию — высокой критической температуре и приемлемым значениям давления насыщенных паров при крайних температурах цикла; либо вещество, как, например, ртуть, имеет невысокое давление при максимальной температуре цикла 550—600° С, но настолько малое давление при температуре 25° С, что практически использовать его невозможно, либо вещество имеет не слишком низкие давления насыщения при температуре около 25° С, но зато давления, соответствующие температуре 550—600° С, при этом оказываются недопустимо высокими.

Из сказанного в этом и предшествующем параграфе должно быть ясно, что, используя наиболее подходящие рабочие вещества или применяя бинарные циклы, можно значительно повысить экономичность паросиловой установки и приблизить термический к. п. д. цикла к к. п. д. цикла Карно в том же интервале температур.

Степень этого приближения зависит от термодинамических свойств используемых рабочих веществ и типа цикла.

Таким образом, в то время как термический к. п. д. обратимого цикла Карно не зависит от рабочего вещества и определяется только начальной и конечной температурами цикла, термический к. п. д. паросиловых циклов зависит от термодинамических свойств рабочих веществ.

Изучение термодинамических свойств различных веществ, а также синтезирование новых рабочих веществ, наиболее пригодных для использования в паросиловых установках, и создание таких циклов, которые позволяли бы наилучшим образом использовать уже освоенный температурный интервал, представляют собой важную проблему современной паротехники и термодинамики.

14-12. ЦИКЛЫ ПАРОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК

В газотурбинных установках затраты энергии на собственные нужды составляют значительную долю полезной работы установки. Эта доля зависит от значения удельной энтальпии рабочего вещества перед турбиной и уменьшается с ростом последней. Повышение теплосодержания рабочего тела путем увеличения температуры ограничивается возможностями современной металлургии, устанавливающей предел максимальной температуры в цикле 700—800° С. Другой путь состоит в применении рабочего вещества с большой удельной энтальпией. В газотурбинных установках, работающих по открытому циклу, эта цель достигается использованием в качестве рабочего тела одновременно с газообразными продуктами сгорания второго рабочего вещества, приводящего к увеличению общего теплосодержания рабочего тела. Таким веществом может быть обычная вода, обладающая, как известно, значительной удельной энтальпией.

Газотурбинная установка, в которой рабочим веществом являются газообразные продукты сгорания и водяные пары, называется **парогазовой установкой**, а ее цикл — парогазовым циклом. В одних парогазовых установках оба рабочих вещества, т. е. газообразные продукты сгорания и водяные пары, смешиваются и затем поступают в турбину, в других — смешивания рабочих веществ не происходит и каждое из них раздельно направляется соответственно в газовую и паровую турбины.

Применение парогазовых циклов позволяет значительно повысить к. п. д. теплосиловой установки и уменьшить капитальные затраты на ее сооружение. Уменьшение капитальных затрат обусловлено прежде всего применением парогенераторов, камеры сгорания которых работают при повышенных давлениях, благодаря чему улучшается процесс сгорания и тем самым экономится топливо, а кроме того, снижается расход металла.

ПАРОГАЗОВАЯ УСТАНОВКА СО СМЕШЕНИЕМ ОБОИХ РАБОЧИХ ТЕЛ

Схема простейшей парогазовой установки, работающей на смеси продуктов сгорания и водяных паров, и ее цикл изображены на рис. 14-49, 14-50.

Парогазогенератор *1* установки представляет собой комбинацию камеры сгорания и испарителя, составляющего как бы конечную часть камеры сгорания. В испаритель впрыскивается вода, предварительно подогретая в регенераторе *3* (процесс регенеративного подогрева воды изображается на $T—s$ диаграмме линией *3 4*). Необходимый для горения воздух поступает в камеру сгорания под давлением от компрессора *4*. Парообразование (линия *45*) и перегрев водяного пара (линия *51*) происходят в парогазогенераторе путем теплообмена с газообразными продуктами сгорания. Линии *1 2* и *3′ 4′* изображают процессы адиаба-

тического расширения водяного пара и газообразных продуктов сгорания в турбине *2*, а линия *4' 1'* — охлаждение газообразных продуктов сгорания в регенераторе и атмосфере. Конденсация паров воды (линия *2 2'*) происходит в атмосфере; возможно также применение специального конденсатора.

Таким образом, парогазовый цикл представляет собой совокупность двух циклов — пароводяного *1 2 2' 4 6 5 1* и газовоздушного *1' 2' 3' 4'*. Если расход воды в парогазовой установке равняется $G_в$ *кг*, а воздуха $G_г$ *кг*, то пароводяной цикл строится для 1 *кг*, а газовоздушный для $m = G_г/G_в$ *кг* рабочего тела.

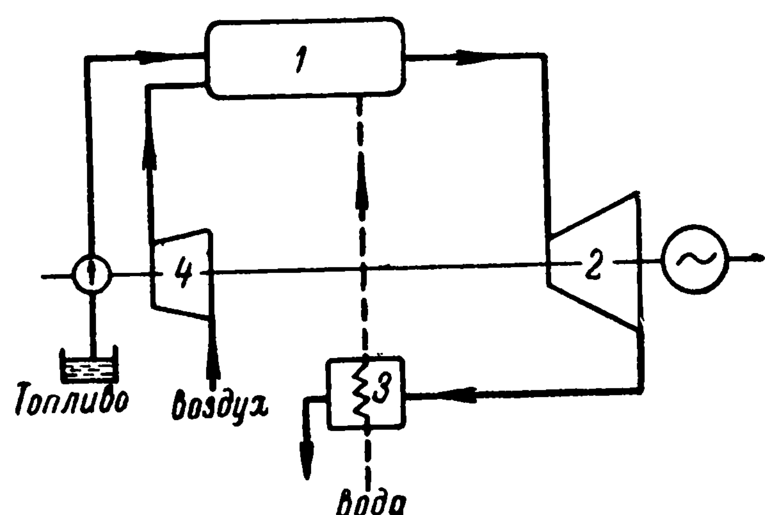


Рис. 14-49.

Особенностью парогазового цикла является необратимый характер процессов *4 1* и *3'' 3'* из-за теплообмена при конечной разности температур между водяными парами и газообразными продуктами сгорания и их смешения. Линия *3 4* в пароводяном цикле изображает регенеративный подогрев питательной воды теплом отработанных газов, выделяющимся на участке *4' 1'*. Вода поступает в регенеративный теплообменник после сжатия в насосе. Если давление, до которого сжимается вода, превышает давление в камере сгорания, то при впрыске воды в парогазогенератор происходит сброс давления воды от p_3 до p, равного давлению в камере сгорания. Этот процесс, происходящий без совершения полезной внешней работы и теплообмена (из-за скоротечности процесса) с горячими газами, можно рассматривать как адиабатическое дросселирование, вследствие чего $i_4 = i_6$ (из этого условия легко определить положение точки *6* на T—s диаграмме). По причине необратимо-

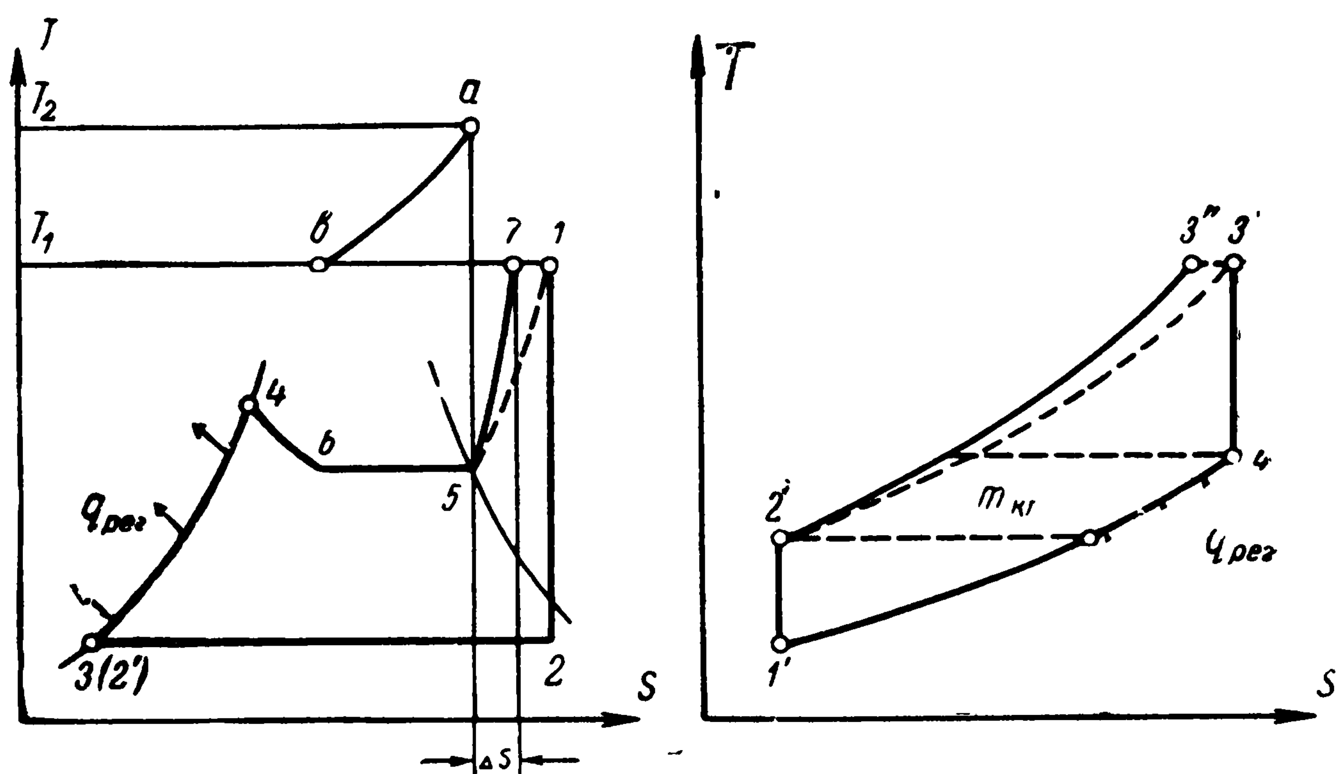


Рис. 14-50.

сти процесса *4 6* происходит потеря полезной работы $\Delta l'_{46}$, равная $T_2(s_6 - s_4)$, если температура окружающей среды $T' = T_2$.

Процессы *6 1* испарения воды и перегрева образовавшегося пара и процесс *ab* охлаждения газообразных продуктов сгорания сопровождаются смешением пара с горячими газами и поэтому не являются для каждой из компонент изобарическими. Так как давление в парогазогенераторе постоянно, то после смешения, в результате которого давление каждого из компонентов уменьшается до парциального давления $p_в = p_1$ и $p_г = p_{3'}$, должно выполняться следующее соотношение:

$$p = p_1 + p_{3'}.$$

Если перегретые водяные пары и газообразные продукты сгорания не считать идеальными газами, то правая часть этого соотношения должна быть взята в соответствии с уравнением (6-14).

Температуры водяных паров и газообразных продуктов сгорания после смешения одинаковы: $t_1 = t_{3'}$. Из-за необратимости процессов *6 1* и *3″ 3′* происходит потеря полезной внешней работы, равная соответственно $T_2 \Delta s^*_{61}$ и $T_2 \Delta s^*_{3'', 3'}$. Для подсчета ее допустим, что процессы теплообмена и смешения происходят не одновременно, а последовательно, т. е. водяной пар сначала нагревается до температуры t_1 без смешения вдоль изобары *6 5 7*, а затем смешивается с газообразными продуктами сгорания при неизменной температуре t_1. Такое рассмотрение вполне строго, если энтальпии смешивающихся тел есть функции только температуры, но не давления, т. е. если перегретый водяной пар и газообразные продукты сгорания можно считать идеальными газами.

Действительно, согласно § 5-7 при смешении идеальных газов

$$G_в i_3 + G_г i_a = G_в i_1 + G_г i_{3'}.$$

С другой стороны, из уравнения теплового баланса для теплообмена между водяными парами и горячими газами в отсутствие смешения имеем:

$$G_в i_6 + G_г i_a = G_в i_7 + G_г i_{3''}.$$

В точках *7*, *1* и *3′*, *3″* температура одна и та же, а давление различно. Если энтальпия не зависит от давления, то $i_7 = i_1$, $i_{3''} = i_{3'}$, т. е. оба уравнения совпадают. Из этого и следует, что действительный процесс нагревания и смешения можно разбить на две указанные выше стадии (изобарическое нагревание и изотермическое смешение).

Уравнение теплового баланса можно переписать также в виде

$$i_7 - i_6 = m(i_a - i_{3''}).$$

При помощи этого уравнения легко определяется температура в точках *7* и *3″*, а следовательно, и положение конечных точек *7* изобарического нагревания воды и *3″* — изобарического охлаждения газообразных продуктов сгорания на T—s диаграмме. Разность энтропий в точках *7* и *5* представляет собой приращение энтропии системы из-за необратимости процесса теплообмена. После смешения состояние водяных паров изображается точкой *1* (p_1, t_1), а газообразных продуктов сгорания — точкой *3′*($p_{3'}$, t_1). Парциальные давления p_1, $p_{3'}$ могут быть определены по известным значениям p и t_1 из соотношения $p = p_1 + p_{3'}$, уравнений состояния водяных паров и газообразных продуктов сгорания (в частности, из уравнения Клапейрона $p_1 = \frac{G_в R_в T_1}{V_в}$, $p_{3'} = \frac{G_г R_г T_1}{V_г}$) и очевидного условия $V_в = V_г$.

По известной температуре t_1 и найденным значениям p_1 и $p_{3'}$ легко определяется положение точек *1* и *3′*.

Термический к. п. д. рассматриваемого парогазового цикла равняется:

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) + m(i_{3'} - i_{4'}) - m(i_{2'} - i_{1'})}{m(i^г_a - i^г_{2'})}. \qquad (14\text{-}37)$$

Эффективный к. п. д. парогазовой установки (без учета механических потерь) составит:

$$\eta_e = \frac{(i_1 - i_2)\,\eta_т + m\,(i_{3'} - i_{4'})\,\eta_т^г - \dfrac{m\,(i^г_{2'} - i^г_{1'})}{\eta_к}}{m\,(i^г_a - i^г_{2'})}. \qquad (14\text{-}38)$$

В этих формулах не учтена работа водяного насоса по причине ее малости.

ПАРОГАЗОВАЯ УСТАНОВКА С РАЗДЕЛЬНЫМИ РАБОЧИМИ ТЕЛАМИ

Кроме установки, работающей на смеси продуктов сгорания и водяных паров, возможна также парогазовая установка с раздельными потоками продуктов сгорания и водяного пара. В этой установке вместо

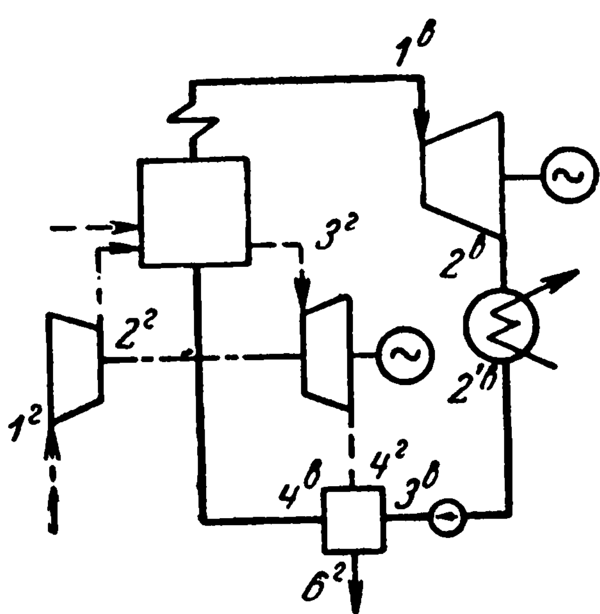


Рис. 14-51.

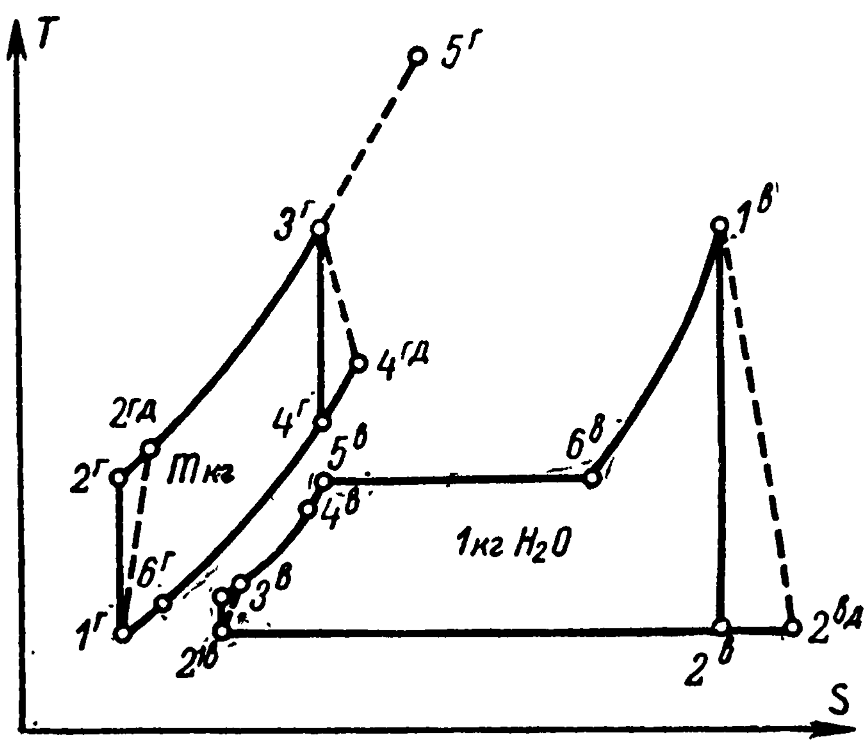


Рис. 14-52.

одной парогазовой турбины используются две турбины — газовая и паровая. Принципиальная схема парогазовой установки с двумя турбинами и ее цикл представлены на рис. 14-51.

Воздух, сжатый в компрессоре, подается в камеру сгорания парогенератора, работающего на газовом или жидком топливе при постоянном повышенном по сравнению с атмосферным давлении p. Образующийся в парогенераторе водяной пар поступает в пароперегреватель и затем в паровую турбину. Продукты сгорания, температура которых снижена за счет отдачи тепла на парообразование до приемлемой величины, подаются в газовую турбину, а из последней в газоводяной подогреватель, служащий для подогрева питательной воды.

Термодинамический цикл (рис. 14-52) состоит из двух циклов — пароводяного и газового.

Полезная работа пароводяного цикла равняется:

$$l'_в = (i^в_1 - i^в_2)\,\eta_{в.т} - \frac{i^в_3 - i^в_{2'}}{\eta_н}.$$

Полезная работа газового цикла равна:

$$l'_г = m\left[(i^г_3 - i^г_4)\,\eta_{г.т} - \frac{i^г_2 - i^г_1}{\eta_к}\right].$$

В этих формулах $\eta_{в.т}$, $\eta_{г.т}$, $\eta_н$ и $\eta_к$ — соответственно относительные внутренние к. п. д. водяной турбины, газовой турбины, насоса и компрессора. Кратность газа *m кг* газа/*кг* H_2O определяется из уравнения теплового баланса газоводяного подогревателя

$$m\,(i^г_4 - i^г_6) = i^в_4 - i^в_3.$$

Теоретическое количество тепла, воспринимаемое рабочими телами, равно:

$$q_1 = m\,(i_3^{\text{г}} - i_2^{\text{г}}) + i_1^{\text{в}} - i_4^{\text{в}}.$$

Зная все эти величины, легко записать формулу термического к. п. д. парогазового цикла:

$$\eta_t = \frac{i_1^{\text{в}} - i_2^{\text{в}} + m\,(i_3^{\text{г}} - i_4^{\text{г}}) - (i_3^{\text{в}} - i_{2'}^{\text{в}}) - (i_2^{\text{г}} - i_1^{\text{г}})}{m\,(i_3^{\text{г}} - i_2^{\text{г}}) + i_1^{\text{в}} - i_4^{\text{в}}}. \qquad (14\text{-}39)$$

Эффективный к. п. д. (без учета механических потерь и потерь в камере сгорания)

$$\eta_e = \frac{(i_1^{\text{в}} - i_2^{\text{в}})\,\eta_{\text{в.т}} + m\,(i_3^{\text{г}} - i_4^{\text{г}})\,\eta_{\text{г.т}} - \dfrac{i_3^{\text{в}} - i_{2'}^{\text{в}}}{\eta_{\text{н}}} - \dfrac{m\,(i_2^{\text{г}} - i_1^{\text{г}})}{\eta_{\text{к}}}}{m\,(i_3 - i_2^{\text{гд}}) + i_1^{\text{в}} - i_4^{\text{в}}}. \qquad (14\text{-}40)$$

14-13. ЯДЕРНЫЕ ПАРОСИЛОВЫЕ УСТАНОВКИ

Процесс преобразования энергии в ядерной энергетической установке (рис. 14-53) состоит в следующем: в ядерном реакторе *1* в результате деления ядер расщепляющихся элементов (атомного горючего) выделяется количество тепла Q при некоторой температуре $t_{\text{р}}$. Из реактора это тепло отводится потоком теплоносителя в парогенератор *2* и передается там рабочему телу термодинамического цикла. Этот цикл аналогичен циклу обычной паросиловой установки (то обстоятельство, что образование пара происходит в парогенераторе, а не в паровом котле с огневым нагревом, не является существенным). В некоторых случаях рабочим телом может служить также сам первичный теплоноситель.

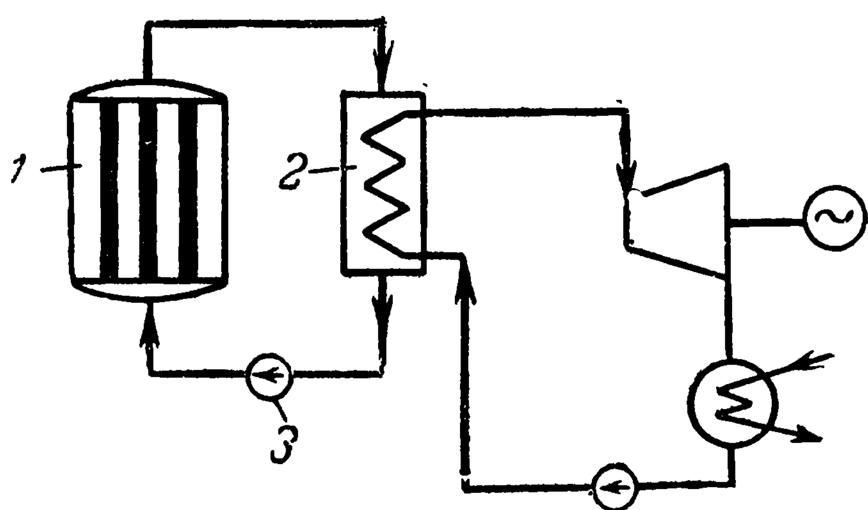


Рис. 14-53.

В результате подвода тепла от первичного теплоносителя к рабочему телу температура последнего повышается от температуры окружающей среды t_2 до t_1. Очевидно, что средняя температура рабочего тела на участке подвода тепла $t^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ меньше средней температуры первичного теплоносителя $t_{\text{ср}}$, которая, в свою очередь, меньше температуры $t_{\text{р}}$ реактора.

В теплосиловой части установки за счет тепла Q производится (в предположении, что потери работы в термодинамическом цикле отсутствуют) полезная внешняя работа

$$L' = Q\left(1 - \frac{T_2}{T^{\text{ср}}_{\text{подв}}}\right).$$

Некоторая доля этой работы затрачивается на собственные нужды установки, в частности на перекачивание первичного теплоносителя на-

сосом 3; эта доля зависит от природы первичного теплоносителя и принятой схемы установки.

Если учитывать утечку тепла в установке, которую можно принять равной aQ, то выражение для L' примет вид:

$$L' = Q\left(1 - \frac{T_2}{T^{\text{ср}}_{\text{подв}}}\right)(1 - a). \qquad (14\text{-}41)$$

Тепловые потери как в реакторе, так и в связанном с ним оборудовании, как правило, незначительны.

Количество тепла, отводимого из реактора, тем больше, чем больше разность температур тепловыделяющих элементов реактора и теплоносителя. Температура первичного теплоносителя всегда больше температуры рабочего тела и составляет в среднем $t^{\text{ср}}_{\text{подв}} + \varepsilon$, где ε — положительная величина, представляющая собой среднее значение разности температур между первичным теплоносителем и рабочим телом в процессе подвода тепла к последнему.

Поэтому разность температур тепловыделяющих элементов и первичного теплоносителя в среднем равна $t_{\text{р}} - t^{\text{ср}}_{\text{подв}} - \varepsilon$, и, следовательно, Q должно убывать с повышением $t^{\text{ср}}_{\text{подв}}$. Так как L' равняется произведению двух множителей $Q(1 - a)$ и $1 - \frac{T_2}{T^{\text{ср}}_{\text{подв}}}$, один из которых с повышением $t^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ убывает, а второй возрастает, то при заданных значениях $t_{\text{р}}$ и ε полезная внешняя работа L' с увеличением $t^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ проходит через максимум.

Температура реактора $t_{\text{р}}$ определяется предельно допустимой температурой ядерного горючего и представляет собой среднее значение температуры в центре тепловыделяющих элементов реактора. Средняя разность температур теплоносителя и рабочего тела ε зависит главным образом от выбора рабочего тела термодинамического цикла.

ОПТИМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ

Оптимальный режим работы ядерной энергетической установки зависит от конкретных условий ее использования, а также от экономических факторов. В отличие от тепловых электростанций топливная составляющая стоимости вырабатываемой электроэнергии на атомных электростанциях значительно меньше остальных составляющих (в частности, существенно меньше капитальных затрат на единицу установленной мощности). Поэтому атомная электростанция будет наиболее экономичной в том случае, если ее мощность будет максимальной, поскольку при этом капитальные затраты на единицу установленной мощности будут наименьшими, а стоимость вырабатываемой электроэнергии минимальной. Для других ядерных энергетических установок требование максимальной мощности имеет еще большее значение. Таким образом, можно считать, что оптимальные условия работы ядерной энергетической установки характеризуются наибольшим значением отношения полезной работы, производимой ядерной энергетической установкой, к капитальным затратам, т. е. максимальной мощностью установки.

Полезная внешняя работа, производимая ядерной энергетической установкой, а следовательно, и мощность установки являются при заданных значениях $t_{\text{р}}$ и ε функцией средней температуры $t^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ Эта функция достигает максимального значения при некотором оптимальном значении температуры $t^{\text{ср}}_{\text{подв}}$, которая в дальнейшем будет обозначаться через t^*. Точнее значение оптимальной температуры t^* можно

определить для каждой ядерной энергетической установки, исходя из конкретных условий работы. Существует, однако, приближенная формула, с помощью которой можно вычислить относительное значение оптимальной температуры t^*.

Допустим, что все коэффициенты в выражении для L', которое получается после подстановки в (14-41) значения Q, равного по формулам теплопередачи $\alpha(t_{р}-t^{ср}_{подв}-\varepsilon)\Omega$, постоянны. Такое предположение при заданных $t_{р}$ и ε правомерно, поскольку коэффициент пропорциональности K в формуле полезной работы есть медленная функция температуры. Тогда

$$L'=K(1-a)(T_{р}-T^{ср}_{подв}-\varepsilon)\left(1-\frac{T_2}{T^{ср}_{подв}}\right).$$

Из условия максимума L' при заданных постоянных значениях K, a, t, ε, $\partial L'/dt^{ср}_{1одв}=0$ находим оптимальную среднюю температуру рабочего тела на участке подвода тепла

$$t^*_{подв}=\sqrt{T_2(T_{р}-\varepsilon)}. \quad (14\text{-}42)$$

Величиной ε, незначительной по сравнению с $t_{р}$, можно пренебречь; тогда

$$T^*=\sqrt{T_2 T_{р}}.$$

ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА И ЭФФЕКТИВНЫЙ К. П. Д. УСТАНОВКИ

Воспользовавшись формулой (14-42), нетрудно найти значение эффективного к. п. д. ядерной энергетической установки. Эффективный к. п. д. $\eta_e^{тс}$ теплосиловой части установки представляет собой отношение произведенной полезной внешней работы L' к количеству тепла Q, выделившегося в реакторе. Согласно уравнениям (14-41) и (14-42) значение $\eta_e^{тс}$, достигаемое при оптимальной температуре рабочего тела (в предположении, что все процессы термодинамического цикла, за исключением процесса подвода тепла, обратимы), т. е. термический к. п. д. термодинамического цикла при $T_{подв}=T^*$, равно:

$$\eta_t=(1-a)\left(1-\sqrt{\frac{T_2}{T_{р}}}\right). \quad (14\text{-}43)$$

Если не учитывать утечек тепла, то η_t можно выразить следующим образом:

$$\eta_t=1-\sqrt{\frac{T_2}{T_{р}}}. \quad (14\text{-}44)$$

Понятно, что значение эффективного к. п. д. теплосиловой части установки при оптимальной температуре T^* не максимально и в отличие от полезной работы или мощности установки L' не проходит через максимум при увеличении средней температуры рабочего тела, а монотонно возрастает с последней. Поэтому наибольшее значение η_t достигается при наивысшей возможной температуре рабочего тела в термодинамическом цикле, т. е. при температуре, приближающейся к температуре реактора. Однако в этом случае полезная мощность установки была бы равна нулю.

Эффективный к. п. д. ядерной энергетической установки в целом будет меньше $\eta_e^{тс}$ на величину отношения работы, затрачиваемой на перекачку первичного теплоносителя, к Q, а также на величину отношения потерь полезной работы к Q.

Из формул (14-42) и (14-43) следует, что с увеличением температуры в реакторе (т. е. при повышении предельно допустимой температуры тепловыделяющихся элементов) оптимальная температура рабочего тела t^* и эффективный к. п. д. установки возрастают. При этом средняя температура рабочего тела повышается медленно, а эффективность к. п. д.— сравнительно быстро.

Эффективный к. п. д. ядерной паросиловой установки может быть повышен путем регенерации тепла. Однако роль регенерации тепла в ядерной энергетической установке из-за низких значений температуры $t_р$ теплоотдатчика более скромная, чем в обычной паросиловой установке.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

15-1. ХОЛОДИЛЬНЫЙ ЦИКЛ

Для понижения температуры тел ниже температуры окружающей среды и непрерывного поддержания заданной низкой температуры применяются холодильные машины. Тепло, отводимое от охлаждаемого тела, воспринимается рабочим телом, называемым обычно холодильным агентом, и передается последним окружающей среде.

Искусственный холод находит широкое применение в народном хозяйстве. Так, например, на строительстве каналов и метро, при горных работах, в условиях водоносных пород применяется искусственное замораживание грунта с целью защиты проходки от прорыва воды; в химической и газовой промышленности искусственный холод применяется для сжижения технически важных газов.

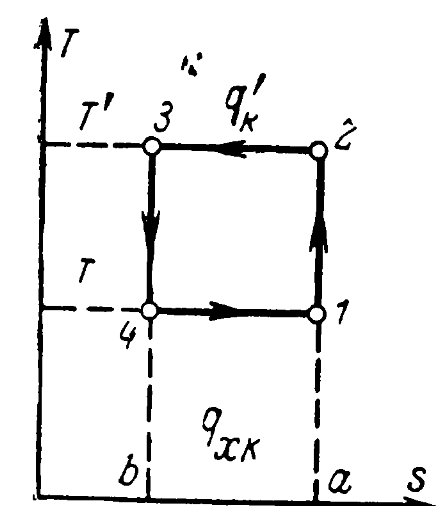


Рис. 15-1.

Искусственный холод имеет огромное значение для пищевой промышленности, где охлаждение является средством сохранения пищевой ценности важнейших продуктов.

Установки для кондиционирования воздуха создают благоприятную температуру и влажность воздуха в производственных, общественных и бытовых помещениях.

Перенос тепла от охлаждаемого тела к более нагретому телу согласно второму началу термодинамики должен сопровождаться некоторым компенсирующим процессом, которым чаще всего является превращение работы в тепло, а в ряде случаев — переход тепла от дополнительно введенного в цикл более нагретого тела к менее нагретым.

В большинстве случаев производство искусственного холода основано на совершении рабочим телом или холодильным агентом обратного кругового процесса (цикла), наиболее совершенным типом которого является обратимый обратный цикл Карно (рис. 15-1).

В этом цикле при изотермическом расширении *4 1* рабочее тело получает от охлаждаемого тела (теплоотдатчика), имеющего низшую температуру t, тепло $q_{х.к}$, измеряемое площадью *1 a b 4 1*. Далее рабочее тело подвергается адиабатическому сжатию *1 2*, в результате чего температура тела возрастает от t до t' — температуры теплоприемника, которым является окружающая среда.

В изотермическом процессе *2 3* рабочее тело, находясь в контакте с окружающей средой, отдает ей тепло $q'_к$, измеряемое площадью *a 2 3 b a*.

В процессе *3 4* рабочее тело адиабатически охлаждается от температуры t' до t.

В результате обратного цикла тепло отводится от охлаждаемого тела и передается окружающей среде, имеющей более высокую температуру ($t'>t$). Для этого переноса тепла необходимо затратить внешнюю работу $l'_к$, равную разности работ сжатия и расширения рабочего тела и измеряемую площадью цикла *1 2 3 4 1*. Затраченная работа $l'_к$ превращается в тепло и передается вместе с отведенным теплом $q_{х.к}$ теплоприемнику, имеющему более высокую температуру, т. е.

$$q_{х.к}+l'_к=q''_к.$$

Количество тепла $q_{х.к}$, отводимого в холодильной установке от охлаждаемого тела в единицу времени (чаще всего в час), называется холодопроизводительностью холодильной установки.

Удельной холодопроизводительностью холодильного агента называется тепло, отводимое от охлаждаемого тела 1 *кг* агента. Обычно в расчетах применяется объемная или массовая холодопроизводительность агента.

ХОЛОДИЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Для характеристики теоретического цикла, при помощи которого осуществляется перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому, вводят так называемый холодильный коэффициент цикла ε_t:

$$\varepsilon_t=\frac{q_{х.к}}{l'_к}. \qquad (15\text{-}1)$$

Холодильный коэффициент ε_t численно равняется отношению теоретического количества тепла $q_{х.к}$, отводимого в цикле от охлаждаемого тела, к теоретически необходимой работе $l'_к$.

Так как

$$q_{х.к}=q''_к-l'_к,$$

а отношение $l'_к/q''_к$ представляет собой термический к. п. д. прямого цикла, то при полной обратимости (или только внешней необратимости) всех процессов цикла между холодильным коэффициентом ε_t и термическим к. п. д. прямого цикла существует следующая очевидная связь:

$$\varepsilon_t=\frac{1}{\eta_t}-1. \qquad (15\text{-}2)$$

Для обратимого обратного цикла Карно холодильный коэффициент имеет наибольшее значение по сравнению с коэффициентами в других циклах холодильных машин, осуществляемых в том же интервале температур, и равняется:

$$\varepsilon_к=\frac{T}{T'-T}.$$

Значение холодильного коэффициента произвольного обратимого (а также внешне необратимого) цикла мы получим, подставив в уравнение (15-2) выражение η_t через средние температуры подвода и отвода тепла:

$$\varepsilon_t=\frac{1}{\dfrac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}}-1}. \qquad (15\text{-}3)$$

Из уравнения (15-3) видно, что холодильный коэффициент имеет тем большее значение, чем меньше отношение средних температур отвода и подвода тепла в холодильном цикле. Численное значение ε_t для

циклов холодильных машин при не слишком низкой средней температуре подвода тепла $T^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ обычно больше единицы и изменяется в зависимости от условий работы машины.

С понижением температуры теплоприемника холодильный коэффициент увеличивается, а с понижением температуры охлаждаемого тела уменьшается.

До сих пор мы рассматривали рабочие циклы холодильных установок как обратимые или во всяком случае лишь как внешне необратимые циклы. Соответственно этому определяемый уравнением (15-3) холодильный коэффициент ε_t относится к идеализированному теоретическому циклу холодильной установки и представляет собой **теоретический холодильный коэффициент**. Он не учитывает необратимости процессов действительного рабочего цикла и поэтому не может в полной мере служить критерием термодинамического совершенства реальной холодильной установки.

Более полной характеристикой холодильной установки является **действительный холодильный коэффициент**, равный отношению количества отведенного тепла к действительно затраченной работе:

$$\varepsilon = \frac{q}{l'}. \tag{15-4}$$

Действительный холодильный коэффициент определяет экономичность холодильной установки; чем больше значение ε, тем выше экономичность установки.

Чтобы найти l и ε, воспользуемся выражением для приращения энтропии системы за цикл:

$$\Delta s^* = -\frac{q}{T} + \frac{q''}{T'}.$$

Решив это уравнение относительно q'' и подставив найденное значение q'' в уравнение

$$q'' = q + l,$$

выражающее первое начало термодинамики, получим:

$$l = q\frac{T' - T}{T} + T'\Delta s^*. \tag{15-5}$$

Так как $q\frac{T' - T}{T}$ есть теоретическая работа $l'_{\text{к}}$, которая должна быть затрачена для отвода тепла q при вполне обратимом цикле холодильной установки, то $l' = l'_{\text{к}} + T'\Delta s^*$, т. е. действительная работа l' на $T'\Delta s^*$ больше теоретической.

Из уравнения (15-5) далее следует, что

$$\frac{q}{l'} = \frac{T}{T' - T}\left(1 - \frac{T'\Delta s^*}{l'}\right)$$

или

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{к}}\left(1 - \frac{T'\Delta s^*}{l'}\right). \tag{15-6}$$

Второй множитель в выражении для ε представляет собой коэффициент использования энергии $\eta_э$, поэтому

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{к}}\eta_э,$$

т. е. действительный холодильный коэффициент холодильной установки равняется произведению холодильного коэффициента обратного цикла

Карно между температурами охлаждаемого тела и окружающей среды на коэффициент использования энергии в холодильной установке.

Формула (15-6) для ε имеет самое общее значение, т. е. применима и в тех случаях, когда в холодильной установке энергия затрачивается не в виде работы, а в какой-либо другой форме, например в виде тепла. В этих случаях в формулу (15-6) вместо затрачиваемой работы l' надо подставлять начальную работоспособность l'_0 затрачиваемого количества энергии.

Рассмотрим в качестве примера холодильную установку, действие которой осуществляется за счет затраты тепла при более высокой температуре $T_г$, чем температура окружающей среды T_0, а следовательно, и чем температура T охлаждаемого тела. За один цикл в этой установке источник тепла высокой температуры $T_г$ отдает количество тепла $q_г$, от охлаждаемого тела отводится тепло q, а окружающая среда получает тепло q'' (причем полезной работы не производится). Так как работоспособность затрачиваемого тепла равняется

$$l'_0 = q_г \frac{T_г - T'}{T_г},$$

то

$$\varepsilon = \frac{T}{T' - T}\left[1 - T_г \frac{T'\Delta s^*}{q_г (T_г - T')}\right]. \qquad (15\text{-}7)$$

Эффективность рассматриваемой холодильной установки может характеризоваться также **коэффициентом использования тепла** ξ, равным отношению $q/q_г$. Воспользовавшись очевидными равенствами

$$q_г + q = q'';$$

$$\frac{q_г}{T_г} + \frac{q''}{T'} - \frac{q}{T} = \Delta s^*,$$

получим:

$$\xi = \frac{T}{T' - T}\,\frac{T_г - T'}{T_г}\left(1 - \frac{T'\Delta s^*}{q_г \frac{T_г - T'}{T_г}}\right), \qquad (15\text{-}8)$$

т. е. коэффициент использования тепла ξ пропорционален ε:

$$\xi = \frac{T_г - T'}{T_г}\,\varepsilon,$$

благодаря чему он и может применяться для характеристики эффективности некоторых холодильных установок.

Коэффициент использования энергии характеризует степень необратимости действительного рабочего цикла и является, так же как и в случае теплосиловых установок, мерой термодинамического совершенства холодильной установки. Из двух холодильных установок, работающих в одном и том же интервале температур, наиболее совершенной является та, у которой коэффициент использования энергии, а следовательно, и действительный холодильный коэффициент больше.

15-2. ЦИКЛЫ ВОЗДУШНЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Промышленное получение холода было впервые осуществлено при помощи воздушной холодильной машины.

Принцип действия воздушной холодильной машины заключается в следующем. Воздух из змеевика, размещенного в охлаждаемом помещении (рис. 15-2), засасывается компрессором *2* и подвергается

адиабатическому сжатию, в результате чего температура его возрастает. Сжатый воздух выталкивается в холодильник *3* и охлаждается водой, после чего поступает в расширительный цилиндр (или детандер) *4*, где расширяется до начального давления, производя при этом полезную работу. При расширении температура воздуха значительно падает, достигая —60÷—70° С. Холодный воздух поступает в теплообменник *1*, где, нагреваясь, отнимает тепло q от охлаждаемого тела.

Теоретический цикл воздушной холодильной машины представлен на $p—v$ диаграмме рис. 15-3.

Процессы *1 2, 2 3, 3 4* и *4 1* соответствуют последовательно адиабатическому сжатию воздуха в компрессоре, охлаждению сжатого воздуха в холодильнике, адиабатическому расширению воздуха в цилиндре и нагреванию воздуха при отводе тепла q_x от охлаждаемого тела.

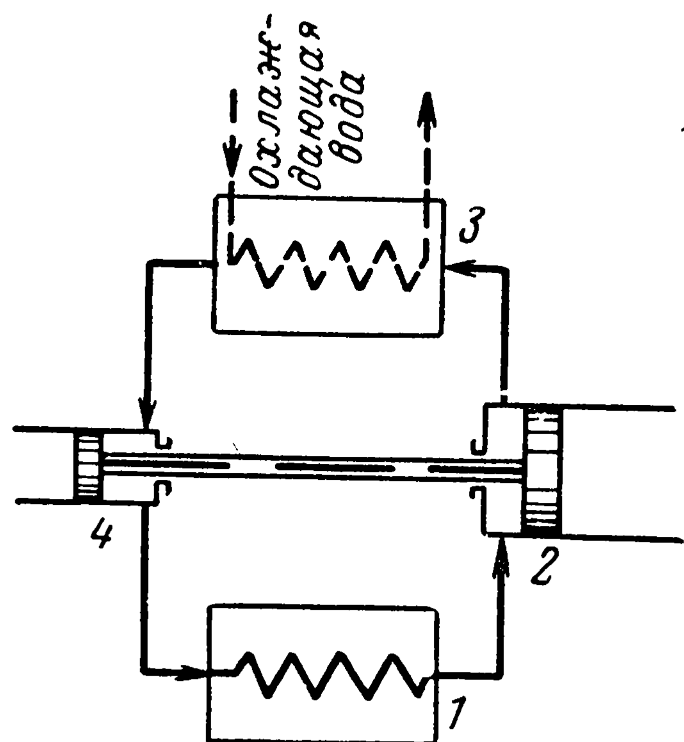


Рис. 15-2.

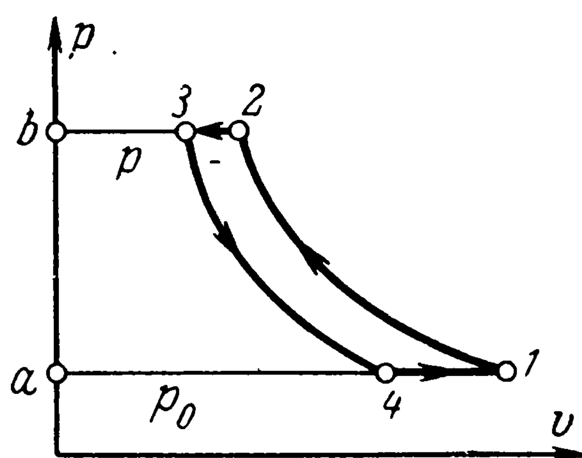


Рис. 15-3.

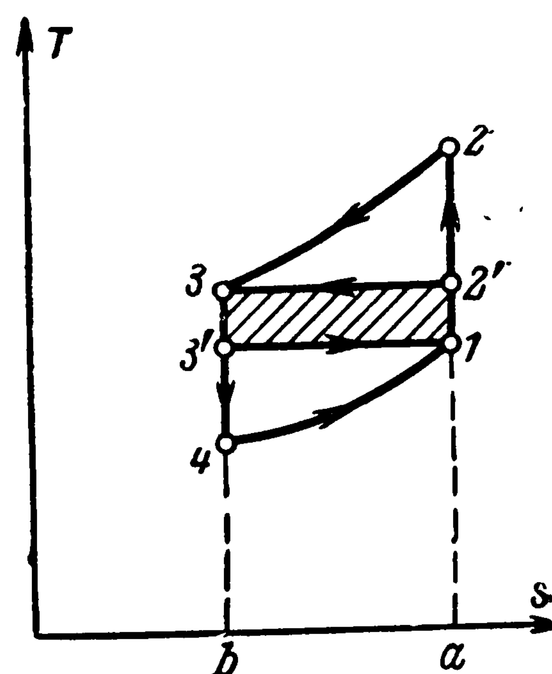


Рис. 15-4.

Площадь *a 1 2 b* изображает удельную работу, затраченную на сжатие в компрессоре, а площадь *b 3 4 a* — удельную работу расширительного цилиндра.

Работа, затрачиваемая в воздушной холодильной машине, равна разности работ сжатия в компрессоре и расширения в детандере.

За счет этой работы совершается круговой процесс изменения состояния рабочего вещества — воздуха, в результате чего тепло переносится от тела более холодного — охлаждаемого помещения, к телу более нагретому — охлаждающей воде.

Теоретический цикл воздушной холодильной машины *1 2 3 4* изображен в координатах T_s на рис. 15-4. Он состоит из двух изобар $p_0=$ $=\text{const}$ и $p=\text{const}$ и двух адиабат. Количество тепла q, отводимое от холодного источника, изображается площадью *b 4 1 a b*; количество тепла q'', отдаваемое источнику высшей температуры, изображается площадью *a 2 3 b a*, количество затраченной работы l — площадью цикла *1 2 3 4 1*.

Холодильный коэффициент этого цикла легко подсчитать, если учесть, что при постоянной теплоемкости воздуха

$$q=c_p(T_1-T_4),$$
$$q''=c_p(T_2-T_3),$$
$$l'=q''-q.$$

Так как процессы сжатия *1 2* и расширения *3 4* происходят по адиабате между одними и теми же давлениями p_0 и p, то

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{T_3}{T_4}.$$

Поэтому теоретический холодильный коэффициент ε_t будет равен:

$$\varepsilon_t = \frac{q}{l'} = \frac{q}{q'' - q} = \frac{T_1 - T_4}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_4)}$$

или окончательно

$$\varepsilon_t = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \tag{15-9}$$

Цикл воздушной холодильной машины является внешне-необратимым циклом. Действительно, в холодильной установке теплообмен между источниками тепла и рабочим телом происходит при конечной разности температур. Так, например, в процессе *2 3* рабочее тело отдает тепло охлаждающей воде. Для того чтобы этот процесс был возможен, охлаждающая вода на входе в установку должна иметь температуру во всяком случае не выше T_3. Следовательно, предельная температура теплоприемника должна быть равна температуре T_3. В процессе *4 1* рабочее тело получает тепло от охлаждаемого помещения. Если температура охлаждаемого помещения постоянна, то она не может быть ниже температуры T_1, которая, таким образом, представляет собой предельную температуру теплоотдатчика. Вследствие конечной разности температур при теплообмене между рабочим телом и окружающей средой или охлаждаемым помещением происходит потеря работоспособности, в результате чего уменьшается холодопроизводительность машины.

Соответственно этому формула (15-9) могла бы быть получена из общего уравнения (15-6) при подстановке в него значений приращения энтропии системы из-за необратимости теплообмена на участках *2 3* и *4 1* $\Delta s^* = \frac{q_{23}}{T_3} - \frac{q_{41}}{T_1}$ и теоретически затрачиваемой работы l', равной разности теоретических работ сжатия воздуха в компрессоре и расширения его в детандере.

Вполне обратимый цикл с источниками тепла температуры T_1 и T_3 (обратный цикл Карно) имеет вид *1 2′ 3 3′ 1* (рис. 15-4). Этот цикл является при данных условиях наиболее совершенным, или идеальным, циклом, с которым и должен сравниваться теоретический цикл *1 2 3 4* воздушной холодильной машины.

Как следует из рис. 15-4, холодопроизводительность обратного цикла Карно, осуществляемого теми же источниками тепла, что и цикл воздушной холодильной машины, численно равная площади *1 a b 3′ 1*, больше холодопроизводительности цикла воздушной холодильной машины на величину площади *1 4 3′ 1*; затраченная работа в цикле Карно, измеряемая заштрихованной площадью *1 3′ 3 2′ 1*, меньше работы цикла воздушной холодильной машины на сумму площадей *1 4 3′ 1* и *2 2′ 3 2*.

Холодильный коэффициент обратного цикла Карно *1 2′ 3 3′ 1* равен:

$$\varepsilon_К = \frac{T_1}{T_3 - T_1}.$$

Так как T_3 всегда меньше T_2, то

$$\varepsilon_{возд} < \varepsilon_К,$$

т. е. при одинаковых температурах t_3 и t_1 теплоотдатчика и теплоприемника холодильный коэффициент теоретического цикла воздушной холодильной машины вследствие необратимости процессов теплообмена меньше холодильного коэффициента цикла Карно.

Например, для воздушной холодильной машины при начальном давлении $p_0=1$ *бар,* давлении в конце сжатия $p=5$ *бар* и температуре охлаждаемого помещения $t_1=0^\circ$ С температура в конце сжатия составляет $t_2=162^\circ$ С, а теоретический холодильный коэффициент равняется $\varepsilon_{возд}=1{,}68$.

Если принять, что температура охлаждающей воды $t_3=20^\circ$ С, то холодильный коэффициент соответствующего цикла Карно будет равен $\varepsilon_К=13{,}65$.

Столь большое различие в значениях холодильных коэффициентов указывает на малую эффективность цикла воздушной холодильной машины по сравнению с наивыгоднейшим холодильным циклом — обратным циклом Карно, обусловленную в конечном счете внешней необратимостью процессов теплообмена в воздушной холодильной машине.

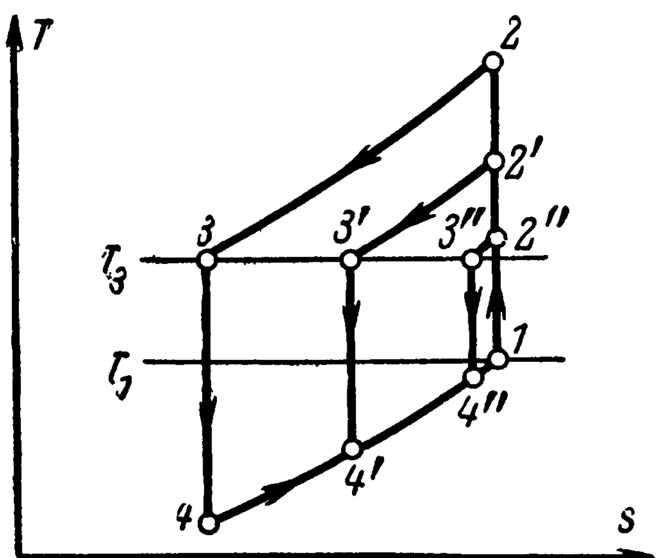


Рис. 15-5.

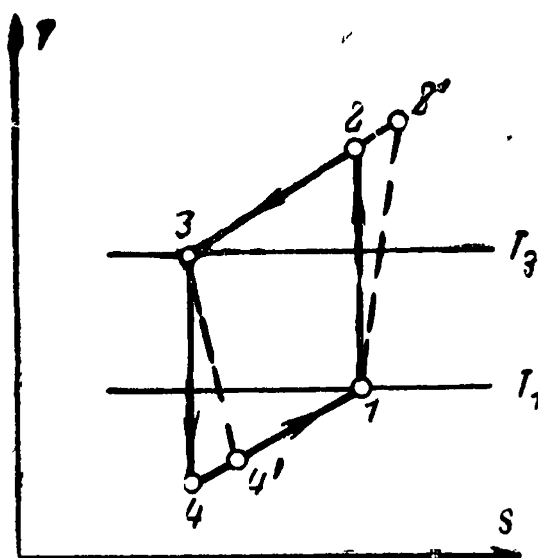


Рис. 15-6.

Из рис. 15-4 следует, что внешнюю необратимость воздушного холодильного цикла можно понизить (и, следовательно, повысить холодильный коэффициент цикла), уменьшив при заданных температурах источников тепла температуру конца процесса адиабатического сжатия T_2, т. е. понизив степень увеличения давления в компрессоре.

Воспользовавшись выражением (15-3) для холодильного коэффициента теоретического цикла через средние температуры

$$\varepsilon_t=\frac{1}{\dfrac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}}-1},$$

легко убедиться, что при совокупности изображенных на рис. 15-5 теоретических циклов воздушной холодильной машины, имеющих заданные температуры источников тепла T_1 и T_3, наибольшим холодильным коэффициентом обладает самый узкий цикл *1 2″ 3″ 4″ 1*, отношение средних температур отвода и подвода тепла в котором приближается к отношению для соответствующего цикла Карно.

Однако на практике циклы, подобные циклу *1 2″ 3″ 4″ 1*, не применяются вследствие малых значений действительного холодильного коэффициента ε, равного согласно (15-4)

$$\varepsilon=\frac{q}{l'},$$

где l' — действительная работа, затраченная на привод холодильной машины, равная разности действительных работ компрессора и расширительного цилиндра (детандера):

$$l'=\frac{l'_{сж}}{\eta_{комп}}-l'_{расш}\,\eta_{дет};$$

$l'_{сж}$ и $l'_{расш}$ представляют собой соответственно теоретические работы сжатия и расширения, а $\eta_{комп}$ и $\eta_{дет}$ — внутренние относительные к. п. д. компрессора и детандера.

Действительный цикл холодильной машины изображен на рис. 15-6 контуром *1 2′ 3 4′ 1*; теоретический цикл (без потерь в компрессоре и детандере) изображается контуром *1 2 3 4 1*.

В действительном цикле тепло, отводимое от охлаждаемого помещения,

$$q = c_p (T_1 - T_{4'}),$$

в то время как в теоретическом цикле отводится тепло

$$q_{\text{теор}} = c_p (T_1 - T_4).$$

Отводимое тепло q можно выразить через теоретический холодильный коэффициент ε_t и затраченную работу в теоретическом цикле l_t:

$$q = \frac{T_1 - T_{4'}}{T_1 - T_4} \varepsilon_t - l'_{\text{теор}}.$$

Подставив это значение q в уравнение (15-4), получим:

$$\varepsilon = \varepsilon_t \frac{l'_{\text{теор}}}{l} \frac{T_1 - T_{4'}}{T_1 - T_4}.$$

Последнее выражение можно преобразовать, выразив все входящие в него величины через температуры T_1, T_2, T_3. В частности, температуру $T_{4'}$ можно выразить через температуру T_4 из очевидного соотношения

$$(T_3 - T_{4'}) = (T_3 - T_4)\, \eta_{\text{дет}}.$$

После преобразования получим для ε следующее окончательное выражение:

$$\varepsilon = \frac{\frac{z-1}{a-1} \eta_{\text{комп}} - \frac{z}{x} \eta_{\text{дет}} \eta_{\text{комп}}}{\frac{z}{x} \eta_{\text{дет}} \eta_{\text{комп}} - 1}, \tag{15-10}$$

где $z = T_3/T_1$; $x = T_2/T_1$.

Из уравнения (15-10) следует, что действительный холодильный коэффициент цикла обращается в нуль при условии

$$\frac{x}{x-1} = \frac{z}{z-1} \eta_{\text{дет}},$$

которое имеет решение для тех случаев, когда

$$\eta_{\text{дет}} > \frac{z-1}{z}.$$

Допустим, что температуры T_1 и T_3 заданы, и примем для упрощения, что $\eta_{\text{дет}}$ и $\eta_{\text{комп}}$ не зависят от отношения давления в детандере и компрессоре; тогда среди циклов с различными x, т. е. различными температурами конца адиабатического сжатия t_2, имеется цикл с максимальным действительным холодильным коэффициентом.

Максимум ε, а следовательно, и оптимальная величина температуры T_2 определяются при помощи уравнения (15-10) из условия $(\partial\varepsilon/\partial x) = 0$. На рис. 15-7 приведена зависимость действительного холодильного коэффициента цикла воздушной холодильной машины от отношения температур T_2/T_1. График построен для следующих значений параметров:

$$\frac{T_3}{T_1} = z = 1{,}25; \quad \eta_{\text{комп}} = 0{,}8;$$

$$\eta_{\text{комп}} \eta_{\text{дет}} = 0{,}7.$$

Из уравнения (15-10) далее следует, что для трех изображенных на $T—s$ диаграмме (рис. 15-8) циклов с одинаковым теоретическим холодильным коэффициентом, но разной «шириной» цикла будет иметь место следующее соотношение между действительными холодильными коэффициентами:

$$\varepsilon < \varepsilon' < \varepsilon'',$$

где ε, ε' и ε'' — действительные холодильные коэффициенты соответственно циклов *1 2 3 4 1*; *1 2 3′ 4′ 1* и *1 2 3″ 4″ 1*.

Этот результат очевиден, так как при переходе от цикла *1 2 3 4 1* к циклу *1 2 3′ 4′ 1* и т. д. значение x остается постоянным, тогда как величина z уменьшается, что согласно уравнению (15-10) должно вызвать увеличение действительного холодильного коэффициента.

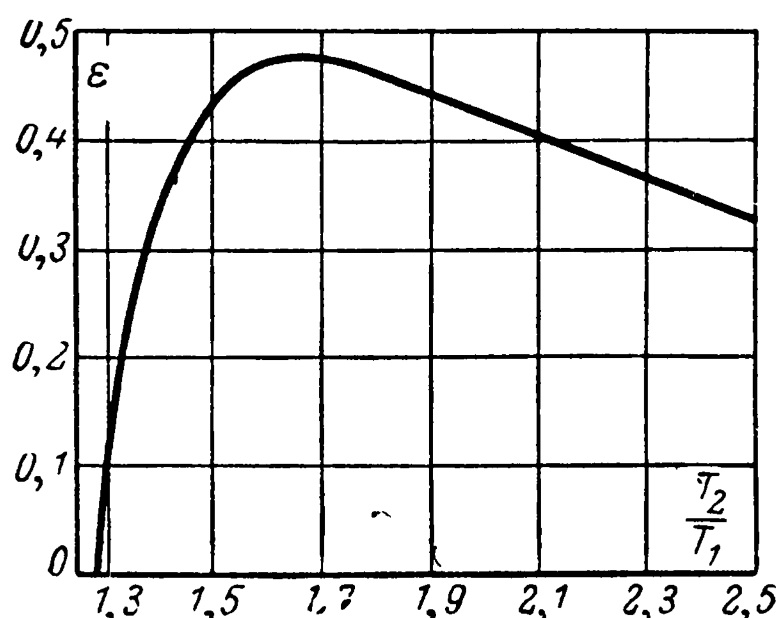


Рис. 15-7.

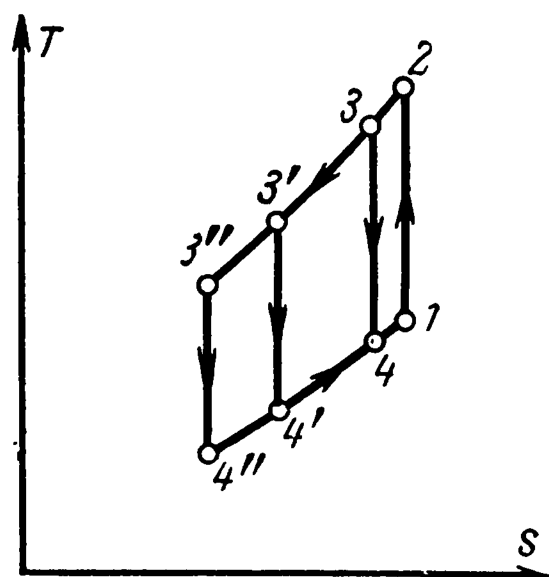


Рис. 15-8.

Вообще для холодильных циклов справедливо то же правило, что и для прямых циклов; внутренняя необратимость процессов сжатия и расширения тем меньше сказывается на величине действительного холодильного коэффициента, чем «шире» цикл на $T—s$ диаграмме, т. е. чем больше в данном случае отношение работы сжатия к работе расширения.

Нужно, однако, иметь в виду, что при заданных температурах источников тепла (T_3 и T_1) расширение цикла связано с повышением температуры T_2, т. е. с уменьшением теоретического холодильного коэффициента. Поэтому при расширении цикла в указанных условиях на действительный коэффициент оказывают влияние два противоположно действующих фактора, что и вызывает появление максимума на кривой для ε в зависимости от T_2/T_1 (рис. 15-7).

Внешняя необратимость действительного цикла воздушной холодильной машины может быть несколько уменьшена путем применения регенерации тепла, а действительный холодильный коэффициент может быть приближен к значению холодильного коэффициента обратного цикла Карно и притом тем сильнее, чем меньше внутренняя необратимость процессов в цикле.

Схема холодильной машины с турбокомпрессором и регенерацией тепла приведена на рис. 15-9. Воздух, сжатый в турбокомпрессоре *1* и охлажденный в холодильнике *2*, поступает в регенератор *3*, где его температура дополнительно понижается. Охлажденный воздух расширяется в детандере *4*, вследствие чего охлаждается еще больше, и затем подается в охлаждаемое помещение *5*. Отняв тепло от охлаждаемого помещения, воздух поступает в регенератор *3*, имея температуру, еще достаточно низкую для того, чтобы охладить воздух, поступающий из холодильника *2*.

Теоретический цикл холодильной установки с предельной регенерацией изображен на рис. 15-10. Здесь линия *6 2* соответствует адиабатическому сжатию воздуха в турбокомпрессоре, *2 3* — охлаждению возду-

ха в холодильнике, *3 5* — охлаждению в регенераторе, *5 4* — расширению воздуха в турбодетандере, *4 1* — нагреванию холодного воздуха за счет тепла, отдаваемого в охлаждаемом помещении, *1 6 2* — нагреванию холодного воздуха в регенераторе.

Теоретический холодильный коэффициент предельно-регенеративного воздушного холодильного цикла *6 2 5 4 6* подсчитывается по общей формуле (14-1):

$$\varepsilon_t = \frac{q}{l'}.$$

Так как в рассматриваемом случае

$$q = c_p (T_1 - T_4) = c_p (T_5 - T_4);$$
$$l' = c_p (T_2 - T_3) - c_p (T_1 - T_4) = c_p (T_2 - T_6) - c_p (T_5 - T_4);$$
$$\frac{T_2}{T_6} = \frac{T_5}{T_4},$$

то

$$\varepsilon_{t\ \text{рег}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (15\text{-}11)$$

Полученное значение для $\varepsilon_{t,\text{рег}}$ совпадает с значением теоретического холодильного коэффициента воздушного цикла *1′ 2 3 4′ 1′* без регенерации, имеющего те же самые температуры T_1, T_2, T_3 и равную холодопроизводительность.

Однако цикл без регенерации *1′ 2 3 4′ 1* (рис. 15-10) с теми же температурами T_1, T_2 и T_3, что и цикл *6 2 5 4 6* с регенерацией, оказывается значительно более узким, т. е. отношение работы сжатия к работе расширения в нем меньше и, следовательно, его действительный холодильный коэффициент ниже, чем в цикле с регенерацией.

С другой стороны, при уменьшении температуры T_2 в цикле без регенерации теоретический холодильный коэффициент цикла, как было показано, возрастает, а действительный холодильный коэффициент сначала растет, а затем убывает (так как уменьшается отношение работы сжатия к работе расширения).

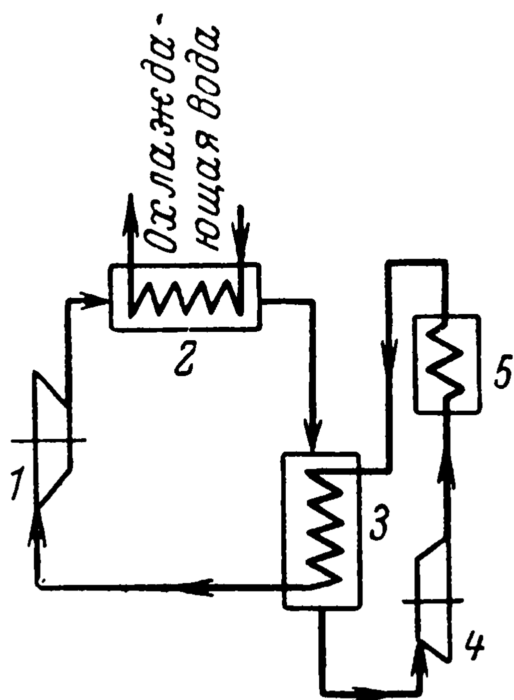


Рис. 15-9.

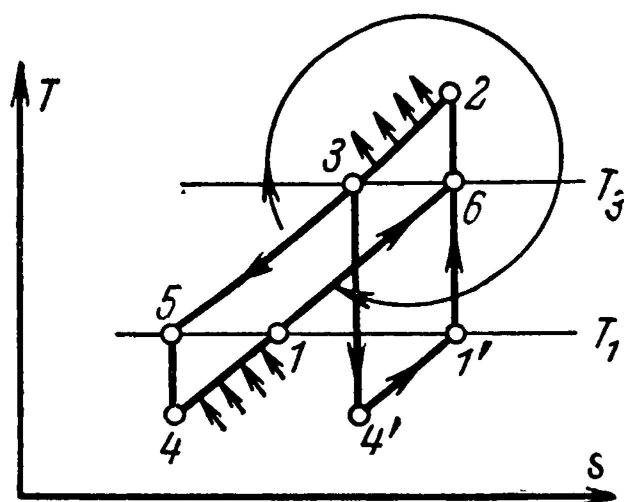


Рис. 15-10.

В регенеративном цикле понижение температуры T_2 вызывает увеличение как теоретического, так и действительного холодильного коэффициента, поскольку отношение работы сжатия к работе расширения при этом стремится не к единице, а к величине T_3/T_1, большей единицы.

Таким образом, регенерация в обратных циклах позволяет улучшить теоретический цикл (так же как и в прямых циклах) и одновременно увеличить действительный холодильный коэффициент.

Однако и в регенеративных циклах выбирать температуру слишком близкой к T_3 нецелесообразно, так как при этом сильно сказываются

потери от несовершенства регенерации, и, кроме того, получается весьма малая удельная холодопроизводительность цикла, вследствие чего для получения сколько-нибудь значительной холодопроизводительности в единицу времени требуется весьма большой расход холодильного агента.

Следует отметить, что у воздушных холодильных машин вследствие малой теплоемкости воздуха удельная холодопроизводительность незначительна, что является существенным недостатком поршневых машин этого типа.

Так, например, в цикле без регенерации со значениями температур $t_1=0°C$, $t_2=162°C$ (что соответствует $p/p_0=5$) и $t_3=20°C$, удельная холодопроизводительность составляет всего около 21,5 *ккал/кг*. Это означает, что в холодильной машине, использующей цикл с такими параметрами и отбирающей от охлаждаемого помещения 50 000 *ккал/ч*, расход воздуха должен составлять около 2 300 *кг/ч*, или около 1 800 $м^3/ч$ при нормальных условиях.

Вследствие этого применение поршневых воздушных холодильных машин вряд ли является целесообразным.

В турбомашинах большие объемы циркулирующего воздуха перестают являться препятствием для его использования.

Поэтому применение воздушных холодильных машин с регенеративным циклом при наличии высокоэкономичных турбокомпрессоров и турбодетандеров может оказаться весьма перспективным, особенно в установках большой мощности.

15-3. ЦИКЛЫ ПАРОВЫХ КОМПРЕССИОННЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

В качестве рабочих веществ (холодильных агентов) в паровых холодильных машинах могут быть использованы вещества с технически допустимым давлением насыщенных паров во всем диапазоне температур цикла. Как будет ясно из дальнейшего, желательно, чтобы холодильный агент имел большую величину скрытой теплоты парообразования и достаточно высокую критическую температуру.

В компрессионных холодильных машинах вода не используется как холодильный агент, несмотря на ее доступность, абсолютную безвредность и дешевизну. Недостатком воды как холодильного агента является чрезмерно низкое давление кипения при ограниченном диапазоне получаемых температур — не ниже —4° С. Например, температуре кипения воды 2° С соответствует давление 0,0072 *бар*; в обычной компрессионной машине поддерживать такое низкое давление невозможно.

До последних лет в холодильной технике использовались в качестве холодильных агентов: хлористый метил (CH_3Cl), углекислота (CO_2) и наиболее часто аммиак (NH_3). Аммиак применяется главным образом в холодильных машинах с поршневыми компрессорами для получения температур не ниже —65° С.

За исключением аммиака, применявшиеся ранее холодильные агенты вытесняются в настоящее время группой веществ, называемых **фреонами** — фторхлорпроизводными углеводородов типа $C_mH_xF_yCl_z$. Число возможных фторхлорпроизводных чрезвычайно велико, причем многие из них в настоящее время синтезируются в достаточных количествах.

Температура кипения фреонов при атмосферном давлении в зависимости от их химического состава изменяется в широком интервале, что дает возможность применять их в холодильной технике для самых различных целей.

Преимуществом цикла компрессионной паровой холодильной машины по сравнению с циклом воздушной холодильной машины является то, что использование рабочего вещества в обеих фазах — жидкой и газообразной — делает принципиально возможным техническое осуществление обратного цикла Карно (рис. 15-11).

Схема паровой компрессионной машины приведена на рис. 15-12. На этой схеме *1* — охлаждаемое помещение (испаритель); *2* — компрессор; *3* — конденсатор; *4* — расширительный цилиндр.

На рис. 15-13 представлен цикл паровой холодильной машины в координатах p—v и на рис. 15-14 — в координатах T—s.

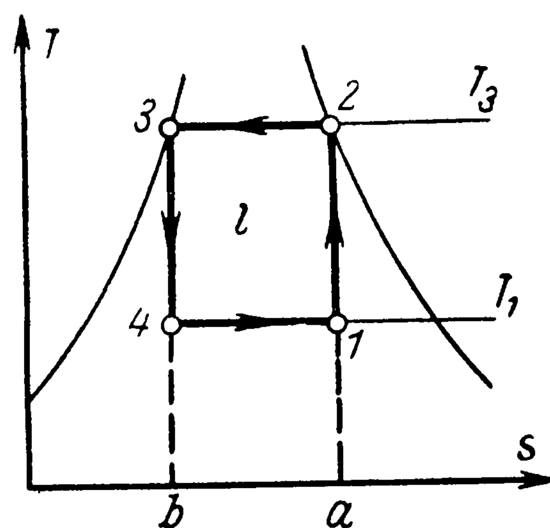


Рис. 15-11.

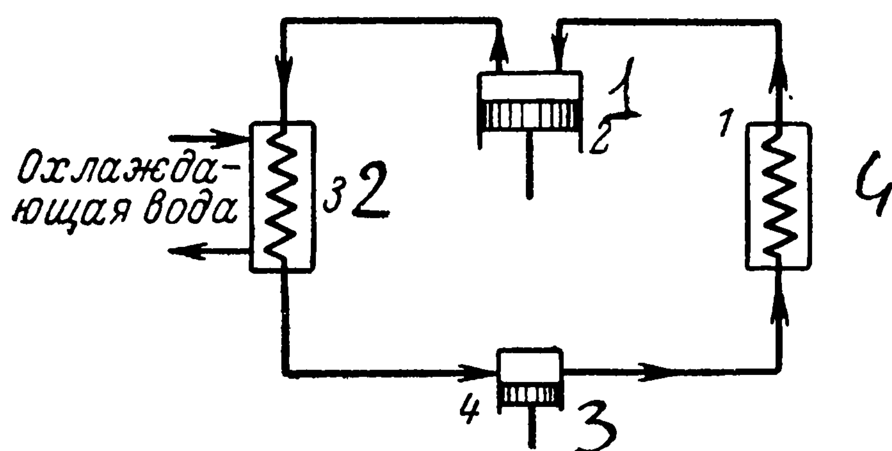


Рис. 15-12.

В процессе *4 1* испарения жидкого холодильного агента при температуре T_1 и давлении p_1 отнимается тепло от охлаждаемого помещения. Состояние влажного пара, засасываемого компрессором, характеризуется точкой *1*. Компрессор сжимает пар адиабатически по линии *1 2*. Состояние в точке *2* соответствует сухому насыщенному пару, однако в общем случае адиабата *1 2* может располагаться как левее, так и правее и конечное состояние холодильного агента может соответствовать как влажному, так и перегретому пару.

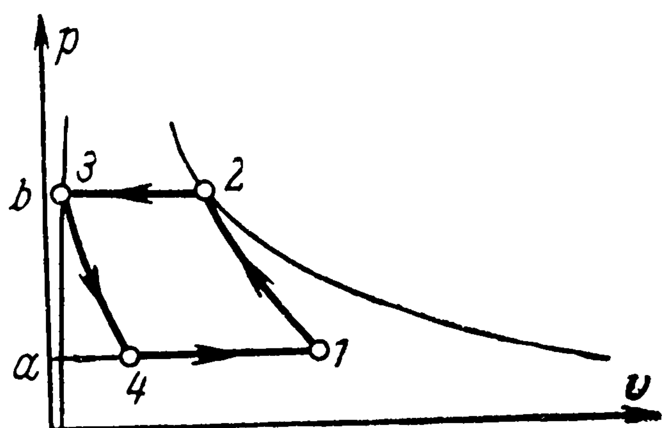


Рис. 15-13.

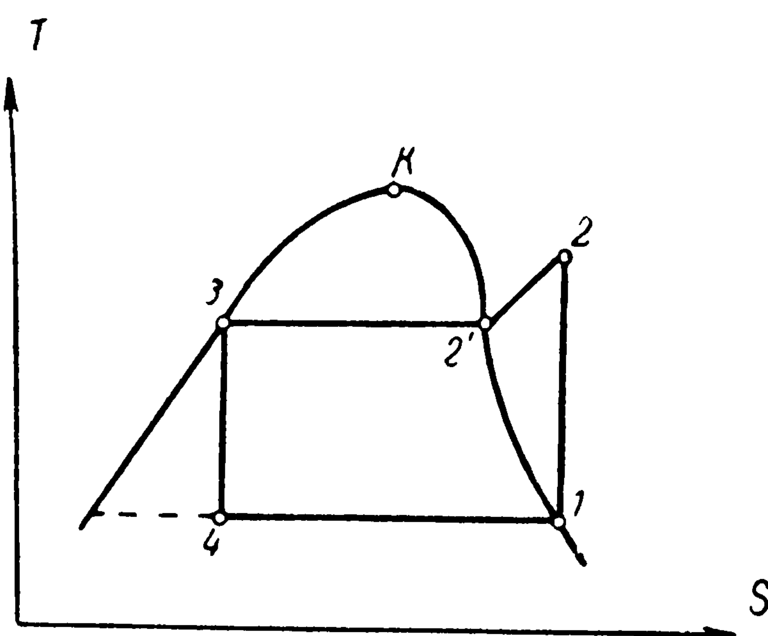


Рис. 15-14.

Сжатый холодильный агент поступает в конденсатор, где осуществляется процесс отдачи тепла (линии *2 3*) при постоянном давлении p_3 и соответствующей ему температуре T_3.

Осуществление адиабатического расширения жидкости по линии *3 4* требует наличия расширительного цилиндра.

Холодильный коэффициент рассмотренного теоретического цикла, понятно, совпадает с таковым для цикла Карно:

$$\varepsilon_t = \frac{q_t}{l'} = \frac{T_1}{T_3 - T_1}.$$

На рис. 15-13 площадь *1 2 3 4 1* графически представляет собой работу, затраченную в холодильной машине. Она равняется разности

между работой $i_2—i_1$, затрачиваемой в компрессоре и измеряемой площадью *1 2 b a 1*, и работой $i_3—i_4$, получаемой в расширительном цилиндре и измеряемой площадью *3 4 a b 3*, малой по сравнению с *1 2 b a 1*.

Цикл реальной холодильной паровой компрессионной машины несколько отличается от обратного цикла Карно, что объясняется сложностью конструктивного выполнения и эксплуатации отдельных элементов машины, работающей по циклу Карно, и практической целесообразностью некоторых изменений. Эти изменения заключаются в следующем:

1. В паровой компрессионной холодильной машине расширительный цилиндр отсутствует. Вместо расширения в цилиндре пар дросселируется при помощи регулирующего (дроссельного) вентиля, причем изменением степени открытия регулирующего вентиля устанавливается поступление в испаритель определенного количества холодильного агента в соответствии с заданной холодопроизводительностью.

Замена расширительного цилиндра дроссельным вентилем значительно упрощает устройство машины, а дополнительные потери, вызванные наличием дросселя, оказываются практически несущественными вследствие большой величины отношения теоретической работы сжатия и расширения в исходном цикле Карно.

2. Перед подачей в компрессор влажный пар сепарируется до состояния сухого насыщенного пара, так что процесс сжатия происходит в области перегретого пара. Благодаря этому, как уже отмечалось выше, холодопроизводительность машины увеличивается.

Рассмотрим характерные особенности цикла реальной холодильной паровой машины.

Как уже упоминалось ранее, в результате адиабатического расширения пара в расширительном цилиндре может быть произведена полезная внешняя работа $i_3—i_4$, изображаемая на $p—v$ диаграмме (рис. 15-13) площадью *3 4 a b*.

При замене расширительного цилиндра дроссельным вентилем расширение происходит по необратимой адиабате, причем так, чтобы значения энтальпий i_3 и i_5 в начале и конце процесса оказались одинаковыми.

В процессе адиабатического дросселирования полезная работа не производится. Следовательно, в результате замены расширительного цилиндра дроссельным вентилем имеет место потеря работы

$$\Delta l' = i_3 — i_4,$$

равная работе расширения пара в расширительном цилиндре. На эту же величину возрастает затрачиваемая на привод машины внешняя работа.

«Потерянная» работа превращается в тепло и воспринимается холодильным агентом. В результате этого в дроссельном вентиле происходит бесполезное парообразование и холодопроизводительность машины уменьшается от значения $i_1—i_4$ до $i_1—i_5$, т. е. на величину $i_5—i_4 = i_3—i_4$.

Таким образом, потеря работы в дроссельном вентиле приводит к равной ей по величине потере холодопроизводительности машины (это следует также и из равенства $q'' = q + l'$ при условии $q'' = \text{const}$).

Холодопроизводительность q паровой компрессионной холодильной машины с дроссельным вентилем изображается (рис. 15-16) площадью *1 5 b d 1*, а затрачиваемая работа, равная работе компрессора ($l'_{сж} = i_2—i_1$), — площадью *1 2 2′ 3 6 1*. Площадью *4 5 b c 4* изображается потеря холодопроизводительности, а также и потеря работы. Последняя равна (рис. 15-15) сумме площади *3 4 6 3* и работы сжатия жидкости $v_3 (p_2—p_1)$.

Относительная потеря работы от замены расширительного цилиндра регулирующим вентилем (рис. 15-15) выражается отношением

$$\frac{\Delta l'}{l'}=\frac{\text{пл. } 3\,4\,6\,3+v_3\,(p_2-p_1)}{\text{пл. } (1\,2\,b\,a\,1)}$$

и зависит от природы применяемого холодильного агента, в частности от теплоемкости его в жидком состоянии и теплоты парообразования r, т. е. является функцией r/c'.

Чем меньше теплоемкость c' жидкости, тем круче проходит левая пограничная кривая и, следовательно, тем меньше (рис. 15-16) площадь *3 4 6 3* и потеря работы $\Delta l'$. Равным образом чем больше ширина цикла, тем меньше при прочих равных условиях относительная потеря работы.

Потеря от дроссельного вентиля может быть также несколько уменьшена путем переохлаждения сконденсированного холодильного агента, поскольку при этом уменьшается площадь *3 4 6 3*.

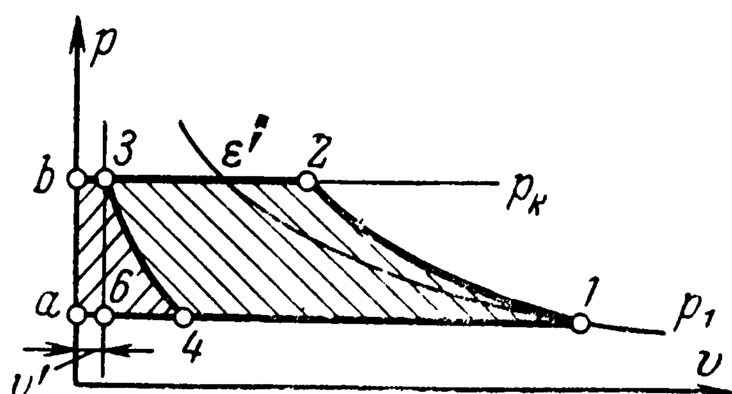


Рис. 15-15.

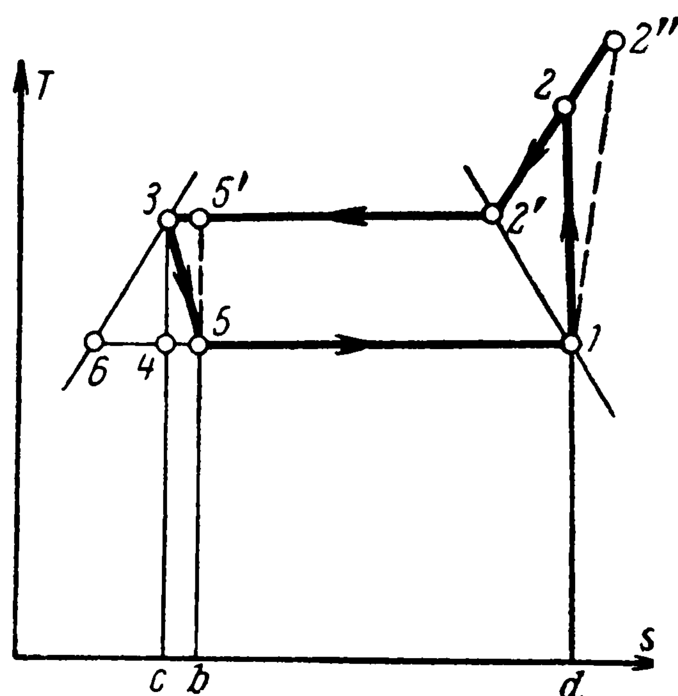


Рис. 15-16.

Теоретический холодильный коэффициент паровой компрессионной машины с дроссельным вентилем (рис. 15-16) равняется:

$$\varepsilon_t=\frac{i_1-i_5}{i_2-i_1}. \tag{15-12}$$

Цикл *1 2 2' 3 4* (рис. 15-16), в котором процесс сжатия в компрессоре осуществляется в области перегретого пара, обладает сравнительно большей холодопроизводительностью, чем обратный цикл Карно.

Теоретический холодильный коэффициент этого цикла равняется:

$$\varepsilon_t=\frac{i_1-i_4}{(i_2-i_1)-(i_3-i_4)}.$$

Разность энтальпий в точках *1* и *4* равна $(1-x_4)r_1$. Чтобы найти x_4, воспользуемся уравнением (6-84), согласно которому

$$ds'+d\,\frac{xr}{T}=0.$$

В результате интегрирования получаем:

$$s'_3-s'_6=\frac{x_4r_1}{T_1}.$$

Имея в виду, что

$$s'_3=s''_{2'}-\frac{r_3}{T_3},$$

$$s''_{2'}-s''_1=\int\limits_{T_1}^{T_3}\frac{c''}{T}\,dT,$$

$$s''_1-s'_6=\frac{r_1}{T},$$

получаем:

$$(1-x_4)\,r_1=T_1\left(\frac{r_3}{T_3}-\int\limits_{T_1}^{T_3}\frac{c''}{T}\,dT\right).$$

С другой стороны,

$$(i_2-i_1)-(i_3-i_4)=(i_2-i_3)-(i_1-i_4)=r_3+\int\limits_{T_3}^{T_2}c_p\,dT-(i_1-i_4).$$

Подставив сюда найденное ранее значение i_1-i_4, получим:

$$(i_2-i_1)-(i_3-i_4)=r_3\left(1-\frac{T_1}{T_3}\right)+T_1\int\limits_{T_1}^{T_3}\frac{c''}{T}\,dT+\int\limits_{T_3}^{T_2}c_p\,dT.$$

Таким образом,

$$\varepsilon_t=\frac{\dfrac{r_3}{T_3}-\displaystyle\int\limits_{T_1}^{T_3}\frac{c''}{T}\,dT}{r_3\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_3}\right)+\displaystyle\int\limits_{T_1}^{T_3}\frac{c''}{T}\,dT+\frac{1}{T_1}\int\limits_{T_3}^{T_2}c_p\,dT}.$$

Если воспользоваться средним значением теплоемкости насыщенного пара в интервале температур T_1 и T_3, а теплоемкость c_p перегретого пара считать постоянной величиной, то выражение для ε_t, учитывая сравнительно небольшое различие в температурах T_1 и T_3, можно привести к следующему виду:

$$\varepsilon_t=\varepsilon_К\,\frac{Kl''-\dfrac{1}{\varepsilon_К}}{Kl''-1-\varepsilon_К\,\dfrac{T_3}{T_1}\,(T_2-T_3)\,\dfrac{c_p}{c''}}. \qquad (15\text{-}13)$$

Здесь через Kl'' обозначено значение числа Клаузиуса $r/c''T$, отнесенное к насыщенному пару.

Из полученного выражения для ε видно, что при больших значениях числа Клаузиуса Kl'' для насыщенного пара ε_t приближается к $\varepsilon_К$. Но Kl тем больше, чем больше теплота парообразования r и чем меньше теплоемкость насыщенного пара c''.

Действительный холодильный коэффициент равен:

$$\varepsilon=\frac{i_1-i_5}{i''_2-i_1}.$$

Это выражение вытекает непосредственно из вида действительного цикла холодильной машины (цикл *1 2″ 2′ 3 5 1* на рис. 15-16), а также может быть получено из общего уравнения (15-6) для ε.

Следует отметить, что обычно применяемое в холодильных машинах сжатие сухого насыщенного пара, т. е. осуществление сухого хода компрессора, несмотря на то, что затрата работы на участке перегретого пара растет при этом быстрее, чем холодопроизводительность, является целесообразным, так как при сухом ходе теплообмен между рабочим телом и стенками компрессора менее интенсивен, а действительный холодильный коэффициент соответственно больше.

Паровая компрессионная холодильная машина имеет по сравнению с воздушной ряд преимуществ, главнейшими из которых являются: более высокий холодильный коэффициент, отсутствие расширительного

цилиндра (детандера), большие удельные холодопроизводительности, т. е. малый объемный расход рабочего вещества, и, следовательно, малые габариты машины.

Из сказанного выше становятся ясными главнейшие требования к рабочему веществу паровых холодильных машин. Для того чтобы холодильный коэффициент был высоким, необходимо, чтобы теплота парообразования r была велика, а теплоемкость насыщенного пара c'' мала. Кроме того, желательно, чтобы теплоемкость жидкой фазы c' также была мала, а упругость насыщенного пара быстро возрастала с температурой T; при этих условиях относительная потеря полезной внешней работы в дроссельном вентиле будет незначительной.

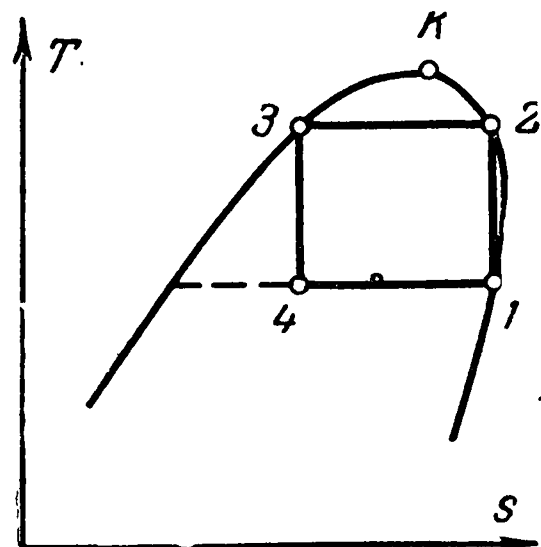


Рис. 15-17.

Величина r в рабочем интервале температур будет тем больше, чем выше по сравнению с рабочими температурами критическая температура вещества. С ростом $T_к$ уменьшается также c', а в некоторой степени и c''. Поэтому относительно высокая критическая температура является важнейшим требованием к рабочему веществу паровых холодильных машин.

Весьма подходящими для использования в паровых холодильных машинах являются вещества, у которых теплоемкость c'' насыщенного пара переходит через нуль (рис. 15-17). В этом случае максимальная холодопроизводительность будет достигаться без перехода в область перегретого пара. Вблизи точки $c''=0$ число Клаузиуса для насыщенного пара велико и поэтому ε_t практически равняется $\varepsilon_К$.

Кроме этих термодинамических требований, которым вещество должно отвечать, оно также должно быть сравнительно недорогим, неядовитым, неагрессивным по отношению к конструкционным материалам и т. д.

Понятно также, что упругость насыщенных паров в рабочем интервале температур не должна быть высокой.

15-4. ПАРОЭЖЕКТОРНЫЕ ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

В циклах паровых компрессионных холодильных машин основным рабочим процессом является сжатие холодильного агента — от давления в испарителе $p_и$ до давления в конденсаторе $p_к$, требующее затраты работы.

Пароэжекторная холодильная машина отличается от парокомпрессионной тем, что в первой для сжатия холодильного агента используется не механическая энергия, подводимая к компрессору, а кинетическая энергия струи рабочего пара.

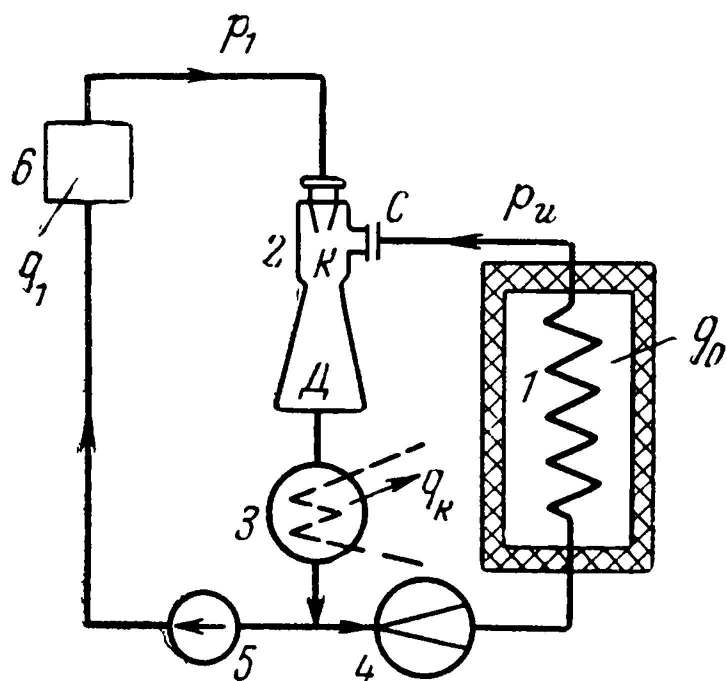


Рис. 15-18.

В качестве рабочего пара здесь может быть использован пар любого вещества, в частности того же холодильного агента.

Принцип работы эжектора был подробно рассмотрен в § 10-6. Здесь мы остановимся лишь на отличительных особенностях пароэжекторных машин по сравнению с другими холодильными машинами.

Простейшая схема пароэжекторной установки, в которой рабочим паром является пар холодильного агента, представлена на рис. 15-18.

Пар холодильного агента из испарителя *1* с давлением $p_и$ поступает в камеру смешения *К* эжектора. В эту же камеру втекает рабочий пар через сопло *С*. Образующаяся в камере смешения смесь паров сжимается в диффузоре до давления $p_к$, после чего пар поступает в конденсатор *3*, где конденсируется, отдавая теплоту испарения охлаждающей воды. Конденсат далее разветвляется на два потока. Одна часть конденсата дросселируется при помощи регулирующего вентиля *4* до давления $p_и$ и снова поступает в испаритель. Другая

часть его подается питательным насосом 5 при давлении p_1 в котел 6. В котле жидкость переходит в пар при давлении p_1, который направляется затем к соплам эжектора.

Таким образом, необходимая для сжатия холодильного агента энергия доставляется рабочим паром, который в свою очередь приобретает ее за счет затраты тепла q_1 в котле.

Другими словами, в пароэжекторной холодильной машине затрата энергии осуществляется в виде тепла, а не в виде работы [1], что является более выгодным.

Отсутствие в установке громоздкого и дорогостоящего парового компрессора также является преимуществом пароэжекторной машины.

Кроме того, пароэжекторная машина позволяет использовать весьма низкие давления $p_и$ без значительного увеличения габаритов установки. Это последнее обстоятельство делает возможным применение в пароэжекторных холодильных машинах воды, являющейся наиболее дешевым и по ряду свойств достаточно совершенным холодильным агентом. Так, например, в пароэжекторной холодильной машине, работающей на водяном паре, без особых затруднений удается достигнуть температуры 0° С, при которой давление $p_и$ составляет всего 0,0062 *бар*, а удельный объем сухого насыщенного пара 206,3 $м^3/кг$. При таких давлениях ни турбокомпрессор, ни тем более поршневой компрессор использовать невозможно.

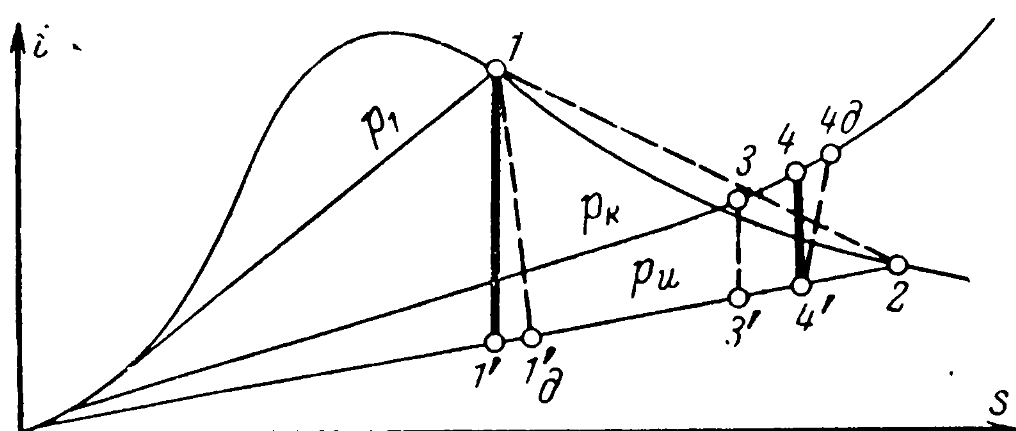


Рис. 15-19.

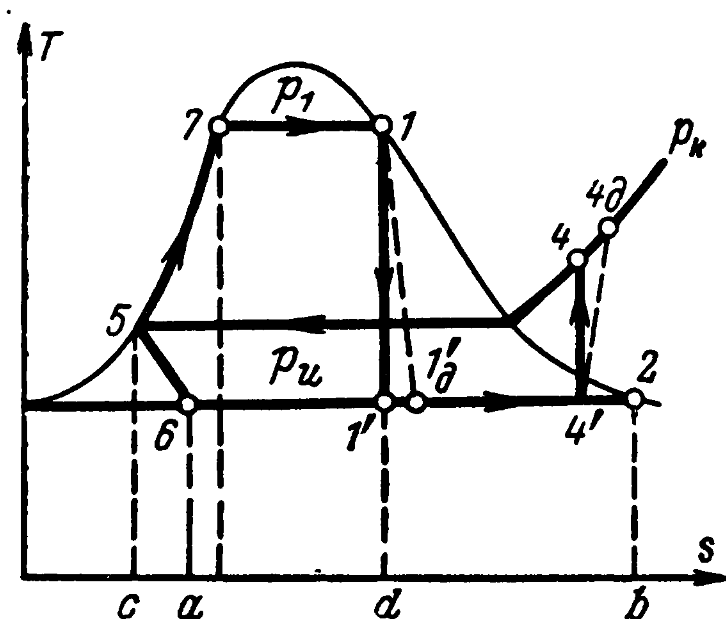


Рис. 15-20.

Существенным недостатком пароэжекторной машины является значительная потеря энергии из-за необратимого характера процесса в эжекторе. Поэтому термодинамическое совершенство эжекторных машин, вообще говоря, ниже, чем, например, компрессионных машин.

Обозначим через g (как это делалось в § 10-6) массовое количество рабочего пара, необходимое для получения 1 *кг* смеси при промежуточном давлении $p_к$. Тогда количество рабочего пара, необходимое для сжатия 1 *кг* холодильного агента, составит $g/(1-g)$ *кг*.

Если известны состояние рабочего пара перед соплом и параметры холодильного агента на входе в эжектор, то величину g можно рассчитать по i—s диаграмме (рис. 15-19). На этой диаграмме точка *1* представляет собой состояние рабочего пара по выходе из котла, точка *2* — состояние холодильного агента по выходе из испарителя (предполагается, что испарение происходит полностью). Точка *1'* изображает теоретическое состояние потока рабочего пара по выходе из сопла, а точка $1'_д$ соответствует действительному состоянию этого потока с учетом потерь в сопле. Если бы процесс в эжекторе был полностью обратим, то состояние смеси на выходе из диффузора изображалось бы точкой *3*, лежащей на пересечении изобары $p_к$ и прямой смешивания *1' 2*. При этом, очевидно, состояние потока в камере смешения изображалось бы точкой *3'*. Вследствие необратимости процесса расширения в сопле и процесса смешения в камере действительное состояние потока в камере смешения будет характеризоваться точкой *4'*, а действительное состояние смеси по выходе из эжектора с учетом необратимости процесса в диффузоре — точкой $4_д$. Зная это состояние, можно определить расход рабочего пара g.

Теоретический цикл пароэжекторной холодильной машины изображен на рис. 15-20. Собственно холодильная часть цикла *4'4564'* ничем не отличается от цикла паровой компрессионной машины. Кроме нее имеется дополнительная часть цикла, относящаяся к процессу изменения состояния рабочего пара.

Линия *62* соответствует испарению холодильного агента в испарителе, *24* — смешению в камере эжектора, $4'4_д$ — сжатию смеси в диффузоре с учетом потерь на трение, $4_д5$ — охлаждению и конденсации пара в конденсаторе; *56* — дросселированию холодильного агента в регулирующем вентиле.

Линия $11'_д$ изображает процесс расширения рабочего пара в сопле эжектора при наличии потерь, $1'_д4'$ — смешение в камере эжектора, $4'4_д$ — сжатие в диффузоре,

---

[1] Затрачиваемая на привод жидкостного насоса работа настолько незначительна, что может не приниматься во внимание.

$4_д5$ — процесс конденсации рабочего пара, 57 — подогрев жидкости в котле до температуры кипения, 71 — испарение жидкости в котле.

Холодопроизводительность цикла равна количеству тепла, подводимого к холодильному агенту в процессе его испарения 62. Она измеряется площадью *a62ba*.

Изображение цикла пароэжекторной холодильной машины на $T—s$ диаграмме является в известной мере условным. На рис. 15-20 обе части цикла построены для одного и того же количества вещества (1 *кг*). В действительности количества холодильного агента и рабочего пара различны: как уже указывалось, на каждый килограмм холодильного агента затрачивается $g/(1—g)$ *кг* рабочего пара. Поэтому площадь *c571dc*, изображающая тепло, подводимое в цикле к 1 *кг* рабочего пара, должна быть для определения действительного количества тепла, затрачиваемого на 1 *кг* холодильного агента, умножена на величину $g/(1—g)$.

Эффективность эжекторной установки, затрачивающей для охлаждающего действия энергию не в виде работы, а в виде тепла высокого потенциала, оценивают коэффициентом использования тепла:

$$\xi = \frac{q}{q_1},$$

где q — холодопроизводительность цикла;

q_1 — тепло, подводимое к рабочему пару на 1 *кг* холодильного агента;

ξ определяется уравнением (15-8).

При использовании подходящих холодильных агентов пароэжекторная установка может обеспечивать охлаждение до весьма низких температур. При этом к холодильному агенту предъявляется одно единственное требование, чтобы отношение давления насыщения при температуре окружающей среды (температуре в конденсаторе) и при наинизшей температуре (температуре испарителя) было не слишком велико, так как в противном случае сжатие в диффузоре эжектора будет происходить с большими потерями или потребуется применение многоступенчатых эжекторов.

15-5. АБСОРБЦИОННЫЕ ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Абсорбционные холодильные машины используют энергию в виде тепла.

Однако сам принцип переноса тепла от температуры более низкой (охлаждаемого тела) до более высокой (окружающей среды) существенно отличает абсорбционные машины от всех рассмотренных ранее.

В воздушных, парокомпрессионных и пароэжекторных холодильных машинах сжатие холодильного агента, необходимое для переноса тепла на более высокий температурный уровень, осуществляется путем механического компрессирования.

В абсорбционной холодильной машине повышение давления рабочего тела достигается путем так называемой термохимической компрессии, для чего требуется затрата тепла при температуре более высокой, чем температура окружающей среды.

Рабочим веществом в абсорбционной машине является раствор двух полностью растворимых друг в друге веществ с резко различными температурами кипения. При этом легкокипящее вещество является холодильным агентом, а вещество с более высокой температурой кипения — абсорбентом. Как известно, температура кипения бинарного раствора при данном давлении зависит от концентрации раствора.

Фазовая диаграмма состояния бинарного (двойного) раствора приведена на рис. 15-21. Здесь через c обозначена концентрация холодильного агента; температуры в точках *1* и *2* представляют собой температуры кипения соответственно чистого абсорбента и чистого холодильного агента. Пограничная кривая *1a2b1* изображает равновесие состояния системы при наличии обеих — жидкой и газообразной — фаз. Нижняя ветвь *1a2* соответствует состояниям жидкой фазы, а верхняя ветвь *1b2* — газообразной фазе (насыщенному пару) при равновесном сосуществовании обеих фаз. Другими словами, кривая *1a2* представляет собой линию кипения раствора при данном давлении, а кривая *1b2* — линию конденсации насыщенного пара.

Пусть состояние кипящей жидкости раствора изображается точкой A на кривой $1a2$; тогда состояние пара, находящегося с ней в равновесии, характеризуется точкой B на кривой $1b2$, т. е. при кипении раствора концентрации c образуется пар, имеющий по сравнению с исходным раствором более высокую концентрацию легкокипящего компонента.

Если в испарителе, помещенном в охлаждаемом помещении, образуется насыщенный пар с высокой концентрацией c'_1, состояние которого изображается точкой B_1, то этот пар может находиться в равновесии с кипящей жидкостью, имеющей концентрацию c_1. По отношению к жидкости с меньшей концентрацией $c_2<c_1$, кипящей при температуре t_2, этот пар является переохлажденным; поэтому при соприкосновении их начнется конденсация пара, следствием которой будет полное погло-

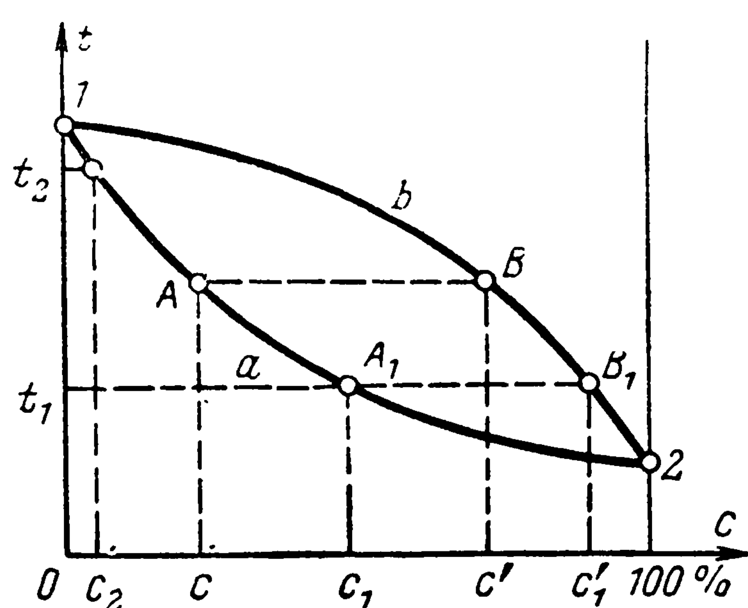


Рис. 15-21.

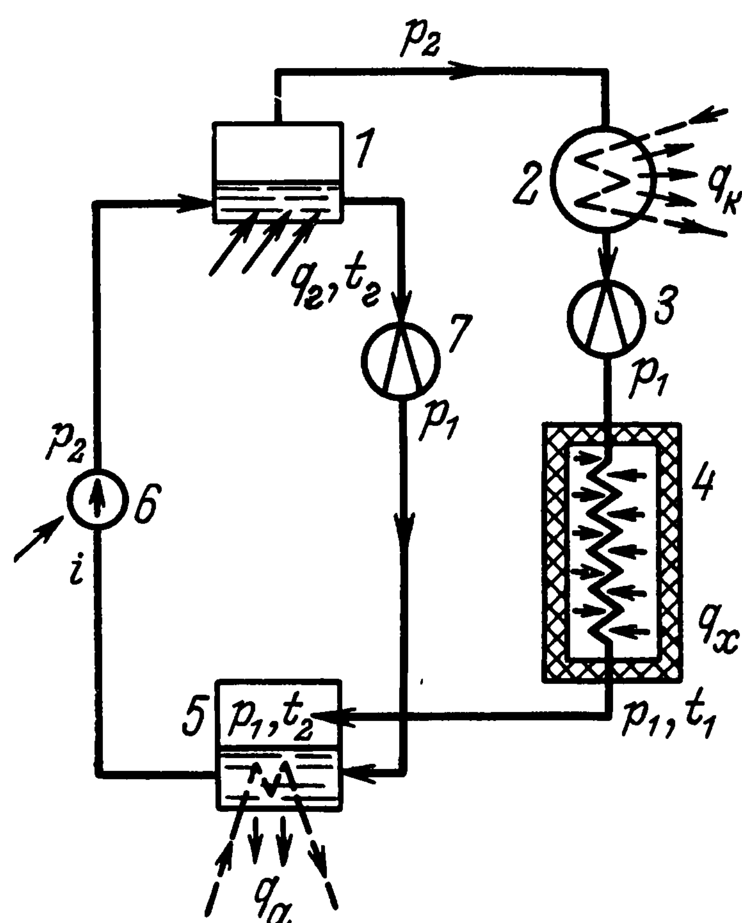


Рис. 15-22.

щение или абсорбция пара жидкостью. При этом тепло конденсации будет отводиться при температуре жидкости t_2 более высокой, чем температура пара t_1. В результате будет происходить переход тепла от тела менее нагретого (пара высокой концентрации) к телу более нагретому (жидкости низкой концентрации).

Этот процесс в соответствии со вторым началом термодинамики должен сопровождаться некоторым компенсирующим процессом. В абсорбционной холодильной машине, как это будет ясно из дальнейшего, таким компенсирующим процессом является переход определенного количества тепла от тела с более высокой температурой, чем t_2, к телу с более низкой, т. е. передача некоторого количества тепла окружающей среде.

Основные элементы абсорбционной машины — парогенератор с конденсатором и абсорбером — предназначены для непрерывного воспроизводства жидкости высокой концентрации, поступающей затем в испаритель на парообразование, и жидкости низкой концентрации, служащей для абсорбции (поглощения) концентрированного пара.

В соответствии со сказанным принципиальная схема абсорбционной машины имеет вид, приведенный на рис. 15-22.

Пар высокой концентрации образуется за счет кипения жидкости малой концентрации в парогенераторе 1 при давлении p_2 более высоком, чем давление в испарителе и абсорбере. Для испарения жидкости к генератору подводится тепло $q_г$ при температуре $t_г$, которая должна быть не ниже температуры кипения при данном давлении и данной концентрации и во всяком случае больше t_0.

Пар высокой концентрации поступает в конденсатор *2*, где конденсируется, отдавая тепло конденсации $q_к$ охлаждающей воде, имеющей температуру t_0 окружающей среды. Образовавшаяся жидкость высокой концентрации дросселируется в регулирующем вентиле *3* от давления p_2 до давления p_1. При дросселировании температура жидкости понижается до температуры более низкой, чем в охлаждаемом помещении.

После этого жидкость поступает в находящийся в охлаждаемом помещении испаритель *4*. Вследствие того что температура жидкости меньше температуры охлаждаемого помещения, жидкость испаряется, поглощая от последнего тепло $q_х$. Образующийся при этом пар, имеющий температуру t_1 и давление p_1, поступает из испарителя в абсорбер *5*, где абсорбируется при температуре $t_0 > t_1$, отдавая тепло абсорбции q_2 охлаждающей воде.

При кипении жидкости в генераторе концентрация холодильного агента в жидкости понижается, а в абсорбере вследствие поглощения концентрированного пара, наоборот, повышается. Для поддержания концентраций в обоих аппаратах неизменными между ними осуществляется циркуляция либо при помощи насоса *6*, либо естественным путем за счет разности плотностей растворов разной концентрации.

По пути из генератора в абсорбер жидкость дросселируется регулирующим вентилем *7*.

Так как затрата энергии в абсорбционной холодильной машине производится в виде тепла (работа, затрачиваемая на привод насоса, незначительна), то эффективность действия абсорбционной машины характеризуют чаще всего коэффициентом использования тепла ξ, равным согласно уравнению (15-8):

$$\xi = \frac{q_x}{q_г} = \frac{T_1}{T_г} \frac{T_г - T_0}{T_0 - T_1} \left(1 - \frac{T_г T_2 \Delta s^*}{q_г (T_г - T_0)}\right).$$

Напомним, что между коэффициентом использования тепла и действительным холодильным коэффициентом существует следующая связь:

$$\xi = \frac{T_г - T_0}{T_г} \varepsilon.$$

Максимальный коэффициент использования тепла соответствует $\Delta s^* = 0$, т. е. вполне обратимому циклу, и равняется:

$$\xi_{макс} = \frac{T_1 (T_г - T_0)}{T_г (T_0 - 1)}. \qquad (15\text{-}13)$$

Так, например, для случая, когда температура подвода тепла к генератору $T_г = 400°$ К, температура охлаждающей воды $T_0 = 298°$ К и температура охлаждаемого помещения $T_1 = 258°$ К, максимальный коэффициент использования тепла, рассчитанный по уравнению (15-13), составит:

$$\xi_{макс} = 1{,}64.$$

Теоретический максимальный коэффициент в этом случае равен $\varepsilon = 4{,}62$.

Вследствие необратимости процессов в реальной машине действительный коэффициент использования тепла окажется значительно меньшим.

Так, например, для реальной холодильной машины, использующей в качестве рабочего вещества водоаммиачный раствор и работающей в указанном интервале температур, коэффициент использования тепла составляет от 0,17 до 0,5, а действительный холодильный коэффициент — от 0,47 до 1,41 и коэффициент использования энергии — от 0,1 до 0,34.

Несмотря на сравнительное несовершенство с точки зрения термодинамики, абсорбционные холодильные машины получили большое распространение вследствие своей простоты и невысокой стоимости.

Так, например, в холодильных установках для бытовых целей широко применяются как паровые компрессионные, так и абсорбционные машины.

Число рабочих веществ, применяемых в абсорбционных машинах, достаточно велико, однако наиболее употребительным является водоаммиачный раствор, в котором вода служит абсорбентом, а аммиак — холодильным агентом.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТЕПЛА

16-1. КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛА

Для многих технологических процессов требуется затрата энергии в форме тепла различной температуры.

Одним из таких процессов, занимающих значительное место в энергетическом балансе страны, является процесс отопления, требующий затраты тепла при относительно низкой температуре.

До недавнего времени единственный метод получения тепла для технологических нужд, а также для целей отопления состоял в сжигании топлива и передаче тепла от горячих продуктов сгорания либо непосредственно телу, участвующему в процессе, либо промежуточному теплоносителю (чаще всего воде). При этом горячие газы имели температуру порядка 1 000° С и выше, а рабочее вещество — всегда значительно более низкую температуру.

Как уже неоднократно отмечалось, процесс передачи тепла от одного тела к другому при конечной разности температур между ними является типичным необратимым процессом, сопровождающимся потерей работоспособности.

С точки зрения общего энергетического баланса потеря работоспособности сжигаемого топлива является крайне нежелательной. Нежелательна также потеря работоспособности и при потреблении тепла.

Как было показано в гл. 3, при полностью обратимом процессе потеря работоспособности отсутствует. Поэтому принципиально возможно, располагая некоторым количеством тепла при высокой температуре, получить без затраты работы большее количество тепла при более низкой температуре с работоспособностью, равной работоспособности начального количества тепла. Для этого достаточно осуществить обратимый прямой цикл Карно между источником тепла высокой температуры и окружающей средой, в результате которого за счет тепла q_1 будет получена полезная внешняя работа $l'=q_1\frac{T_1-T_0}{T_1}$; затратив эту работу в обратном обратимом цикле Карно между температурами T_0 и T_2, получим количество тепла q_2 при температуре T_2, равное

$$q_2=\frac{l}{\frac{T_2-T_0}{T_2}}.$$

Из последнего следует:

$$q_2\frac{T_2-T_0}{T_2}=q_1\frac{T_1-T_0}{T_1}, \qquad (16\text{-}1)$$

т. е. работоспособность количеств тепла q_1 и q_2 одинакова; при этом из окружающей среды поглощается тепло в количестве $q_2—q_1$. Следовательно, затратив q_1 *ккал* тепла при температуре T_1, можно получить

q_2 *ккал* тепла при температуре T_2. Из уравнения (16-1) видно, что если T_2 меньше чем T_1, то q_2 больше чем q_1, и наоборот. В этом смысле можно сказать, что q_1 *ккал* тепла при температуре T_1 эквивалентны q_2 *ккал* при температуре T_2, т. е.

$$q_1\psi_{1-2}=q_2, \tag{16-2}$$

где коэффициент пропорциональности ψ_{1-2} называется теоретическим или идеальным коэффициентом преобразования тепла от температуры T_1 до температуры T_2.

На основании уравнения (16-1) имеем:

$$\psi_{1-2}=\frac{1-\frac{T_0}{T_1}}{1-\frac{T_0}{T_2}}=\frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{T_1-T_0}{T_2-T_0}. \tag{16-3}$$

Чтобы дать представление о порядке величины коэффициента преобразования тепла, укажем, что при $t_1=1\,000°$ С, $t_2=50°$ С и $t_0=0°$ С коэффициент ψ_{1-2} равен примерно 5. Это означает, что для получения 5 *ккал* тепла при 50° С достаточно затратить лишь 1 *ккал* при температуре 1 000° С. В обычной же отопительной установке 1 *ккал* тепла при высокой температуре переходит в такое же количество тепла, т. е. в 1 *ккал* тепла при низкой температуре. Таким образом, с термодинамической точки зрения отопительная установка, передающая тепло от источника с температурой 1 000° С непосредственно (необратимо) к источнику с температурой 50° С, в 5 раз менее экономична, чем обратимая теплопреобразующая установка.

Из уравнения (16-3) далее следует, что в случае $T_1\to\infty$

$$\psi_{\infty-2}=\frac{T_2}{T_2-T_0}.$$

При условии $T_1\to\infty$ и конечном значении температур T_2 и T_0 термический к. п. д. цикла Карно между температурами T_1 и T_2 стремится к единице, а подводимое тепло q_1 полностью превращается в работу l', т. е. $l'\to q_1$. Поэтому согласно уравнению (16-1)

$$l'=\frac{T_2}{T_2-T_0}=q_2,$$

т. е. 1 *ккал* работы эквивалентна с термодинамической точки зрения (в отношении работоспособности) $T_2/(T_2-T_0)$ *ккал* тепла при температуре T_2.

16-2. ТЕРМОТРАНСФОРМАТОРЫ

Устройство, позволяющее обратимым путем передавать тепло от источника с одной температурой к источнику с другой температурой, получило название термотрансформатора. Если термотрансформатор предназначен для получения тепла при более низкой температуре, чем исходная, то он называется понижающим. Получение тепла при более высокой температуре, чем исходная, возможно при помощи повышающего термотрансформатора. Если термотрансформатор предназначен для одновременного получения тепла при более низкой и при более высокой температурах, чем исходная, то он называется термотрансформатором смешанного типа.

Цикл всякого термотрансформатора представляет собой в общем случае сочетание прямого и обратного циклов. Наибольшая величина коэффициента преобразования тепла будет достигаться в том случае, когда прямой и обратный циклы представляют собой обратимые циклы Карно.

На рис. 16-1 изображена энергетическая схема, а на рис. 16-2 — цикл понижающего термотрансформатора в координатах T—s. Отбираемое от источника с температурой T_1 тепло q_1 затрачивается на совершение работы l' в двигателе I. Теплоприемником для двигателя I служит источник тепла с температурой T_2 (к которой должно быть преобразовано тепло q_1).

Этот источник в результате цикла получает от рабочего тела двигателя I тепло q'_2. Работа, производимая двигателем I, затрачивается на привод холодильной машины II, для которой теплоотдатчиком является окружающая среда, а теплоприемником — тот же источник с тем-

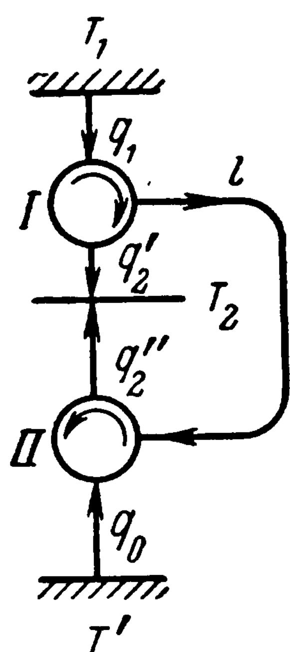


Рис. 16-1.

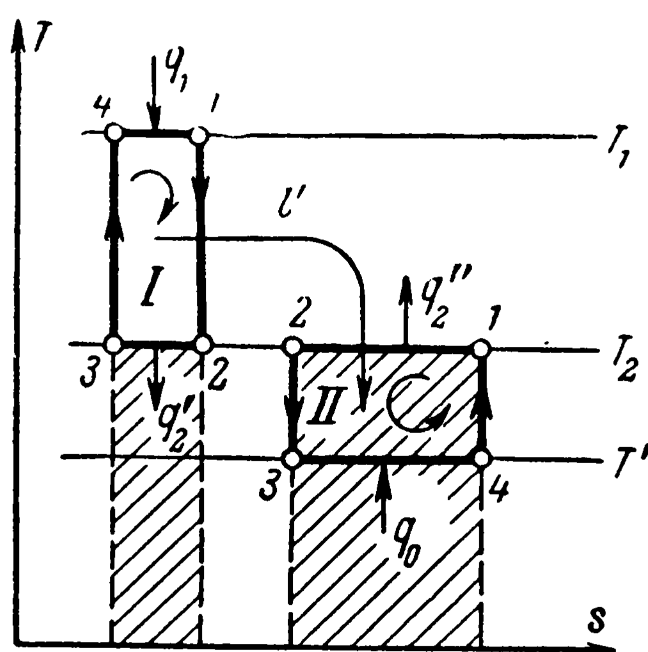


Рис. 16-2.

пературой T_2. Используя работу l', холодильная машина отбирает от окружающей среды тепло q_0 и отдает источнику с температурой T_2 тепло q''_2.

Таким образом, полное количество тепла q_2, получаемое источником с температурой t_2, будет:

$$q_2 = q'_2 + q''_2.$$

Величины q'_2 и q''_2 могут быть вычислены при рассмотрении циклов двигателя I и холодильной машины II (рис. 16-2).

Так как цикл двигателя I представляет собой цикл Карно, то его термический к. п. д.

$$\eta_t^{I} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Следовательно,

$$l' = q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right);$$

$$q'_2 = q_1 - l' = q_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Цикл холодильной машины II является обратным циклом Карно. Его холодильный коэффициент

$$\varepsilon_t^{II} = \frac{T_0}{T_2 - T_0}.$$

Следовательно,

$$q_0 = \varepsilon^{II} l' = q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)\frac{T_0}{T_2 - T_0},$$

$$q''_2 = q_0 + l' = q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)\frac{T_2}{T_2 - T_0}.$$

Полное количество тепла q_2, полученное источником тепла с температурой T_2 и равное сумме q'_2 и q''_2, составит:

$$q_2 = q_1\left[\frac{T_2}{T_1} + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)\frac{T_2}{T_2 - T_0}\right] = q_1 \frac{T_2}{T_1}\,\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Отсюда находим коэффициент преобразования тепла ψ_{1-2}, равный по определению q_2/q_1:

$$\psi_{1-2} = \frac{T_2}{T_1} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}, \quad (16\text{-}4)$$

как и следовало ожидать на основании уравнения (16-3).

Следует отметить, что холодильная машина *II*, входящая в состав термотрансформатора (рис. 16-1), используется здесь с иной целью, чем обычная холодильная машина. Действительно, обычная холодильная машина предназначена для отвода тепла от тела, имеющего температуру более низкую, чем температура окружающей среды; теплоприемником у обычной холодильной машины служит окружающая среда. Холодильная же машина *II* в рассматриваемой схеме отбирает тепло от окружающей среды, причем теплоприемником для нее является источник тепла с температурой T_2 более высокой, чем температура окружающей среды.

Полезное действие обычной холодильной машины состоит в отнятии тепла от охлаждаемого помещения, и поэтому эффективность такой машины характеризуется холодильным коэффициентом.

Полезное действие холодильной машины *II* (рис. 16-1) заключается в сообщении тепла теплоприемнику с температурой T_2.

Машина, в которой осуществляется обратный цикл и которая имеет своим назначением поглощать тепло от окружающей среды, для того чтобы передать его телу с более высокой температурой, называется тепловым насосом.

Эффективность действия теплового насоса более правильно оценивать не холодильным коэффициентом ε, а отношением

$$\varphi = \frac{q''_2}{l'}, \quad (16\text{-}5)$$

называемым коэффициентом преобразования теплового насоса.

Нетрудно показать, что коэффициент теплового насоса φ имеет тот же смысл, что и обычный коэффициент преобразования тепла ψ. Различие между коэффициентами преобразования ψ и φ состоит в том, что первый показывает, скольким единицам тепла при заданной температуре T_2 соответствует единица тепла при некоторой температуре T_1, тогда как второй определяет то максимальное количество тепла в килокалориях, которое можно получить при температуре T_2, затратив l' *дж* работы.

Воспользовавшись ранее приведенным уравнением для q''_2, легко выразить коэффициент φ через температуры T_2 и T_0:

$$\varphi = \frac{T_2}{T_2 - T_0}, \quad (16\text{-}6)$$

откуда следует, что коэффициент φ имеет определенное значение только в том случае, если заданы температура T_2 и температура T_0 окружающей среды.

Из сопоставления уравнений (16-4) и (16-6) видно, что φ равно ψ_{1-2} при $T_1 \to \infty$, т. е.

$$\varphi = \psi_\infty, \quad (16\text{-}7)$$

что вполне очевидно, так как превратить полностью все тепло в работу можно только тогда, когда температура теплоотдатчика бесконечно велика. Повышающий термотрансформатор также представляет собой сочетание теплового двигателя и теплового насоса. Энергетическая схема и цикл повышающего термотрансформатора приведены на рис. 16-3 и 16-4.

Тепловой двигатель *I* работает в интервале температур T_1—T_0, отбирая от исходного источника тепла T_1 тепло q'_1. Производимая им работа l' затрачивается на привод теплового насоса, который, однако, отбирает тепло не как обычно — от окружающей среды, а от того же источника тепла с температурой T_1. В результате работы теплового насоса тепло q_2 подводится к источнику тепла с температурой T_2 более

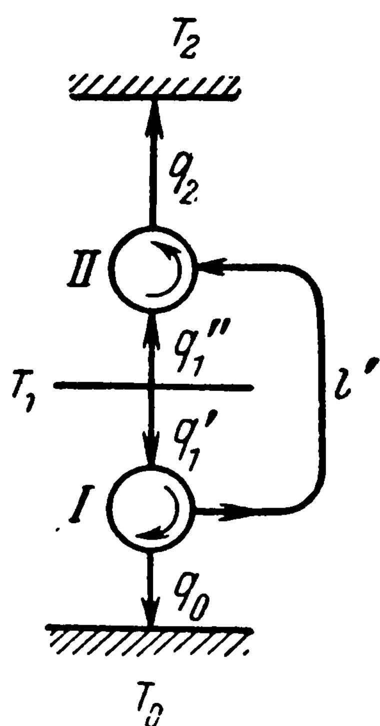


Рис. 16-3.

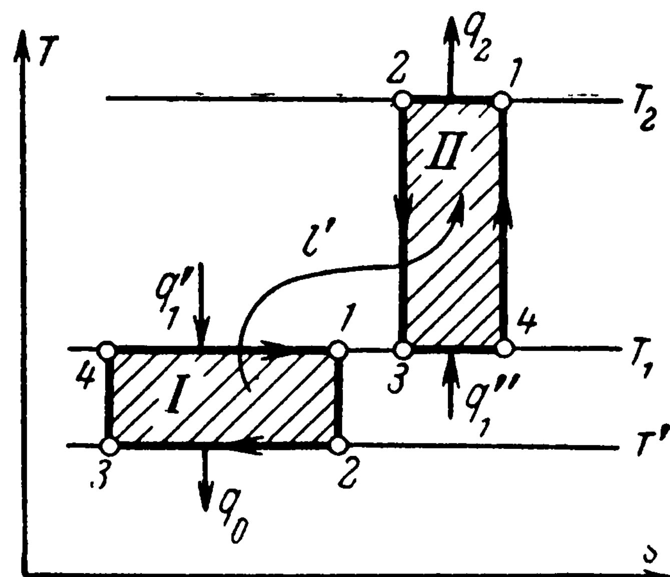


Рис. 16-4.

высокой, чем исходная. Противоречия второму закону термодинамики здесь нет, так как перенос тепла от холодного источника к более нагретому сопровождается отдачей тепла q_0 в окружающую среду

Коэффициент преобразования термотрансформатора может быть вычислен из анализа циклов *I* и *II* на T—s диаграмме (рис. 16-4).

Термический к. п. д. цикла *I* равен:

$$\eta_t^{\mathrm{I}} = 1 - \frac{T_0}{T_1}.$$

Следовательно,

$$l' = q'_1\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right).$$

Коэффициент преобразования теплового насоса *II*[1]

$$\varphi^{\mathrm{II}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1},$$

поэтому

$$q_2 = l\frac{T_2}{T_2 - T_1} = q'_1\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)\frac{T_2}{T_2 - T_1}.$$

Коэффициент преобразования повышающего термотрансформатора[1] определяется уравнением

$$\psi_{1-2} = \frac{q_2}{q'_1 + q''_1},$$

но q''_1 равно $q_2 - l'$, следовательно,

$$\psi_{1-2} = \frac{q'_1(1 - T_0/T_1)\dfrac{T_2}{T_2 - T_1}}{q'_1 + q'_1\left(1 - \dfrac{T_0}{T_1}\right)\left(\dfrac{T_2}{T_2 - T_1} - 1\right)},$$

откуда после некоторых преобразований находим:

$$\psi_{1-2} = \frac{T_2}{T_1}\,\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Это уравнение полностью совпадает с общим соотношением (16-3).

---

[1] Следует отметить, что в данном случае $\varphi \neq \psi_{\infty-2}$, так как тепловой насос отбирает тепло не от окружающей среды, а от источника тепла с более высокой температурой T_1.

Очевидно, что для повышающего термотрансформатора коэффициент преобразования меньше единицы.

В рассмотренных принципиальных схемах термотрансформаторов в установку входили двигатель, производящий механическую работу, и холодильная машина — тепловой насос, потребляющий эту работу. Однако можно себе представить схему термотрансформатора, в которой оба эти элемента отсутствуют. Такая схема имеет место, например, при использовании в качестве термотрансформатора абсорбционной машины.

Действительно, в установке с абсорбционной холодильной машиной (если пренебречь небольшой величиной работы жидкостных насосов) за один цикл затрачивается в генераторе при температуре $t_г$ количество тепла $q_г$, поглощается от охлаждаемого тела в испарителе при температуре t_1 количество тепла q_0 и выделяется при температуре t_2, заключенной между $t_г$ и t_1, в конденсаторе и абсорбере количество тепла $q_к+q_а$.

Если испаритель имеет температуру окружающей среды, а конденсация и отвод тепла в абсорбере происходят при температуре $t_2<t_г$, то абсорбционная машина представляет собой понижающий трансформатор, преобразующий некоторое количество тепла $q_г$ с температурой $t_г$ в большее количество тепла $q_к+q_а$ с более низкой температурой.

Коэффициент преобразования такого термотрансформатора

$$\psi_{1-2}=\frac{q_к+q_а}{q_г}$$

будет меньше теоретического коэффициента преобразования, определяемого уравнением (16-3), так как в соответствии со сказанным в гл. 15 процессы в абсорбционной установке отклоняются от идеальных. Тем не менее рассматриваемая схема представляет большой интерес вследствие того, что в ней отсутствуют сложные механические устройства, удорожающие установку.

Следует отметить, что обращенная абсорбционная установка может быть использована в качестве повышающего термотрансформатора.

16-3. ОТОПЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ТЕПЛОВОГО НАСОСА

Непосредственное использование электроэнергии в нагревательных устройствах вследствие полной необратимости этого процесса с энергетической точки зрения крайне невыгодно. Более целесообразно в этом случае для получения тепла при некоторой температуре t_2 применить тепловой насос [1], который позволяет теоретически получить от каждого килоджоуля электроэнергии $\psi_{\infty-2}$ *кдж* тепла, т. е.

$$q_2=\psi_{\infty-2}l'.$$

Так, например, если $t_2=500°$ С, а $t_0=0°$ С, то $\psi_{\infty-2}=6{,}46$ *кдж*.

В реальных установках с тепловыми насосами коэффициент преобразования $\psi_{\infty-2}$ всегда меньше теоретического, так как, с одной стороны, цикл теплового насоса может не совпадать с циклом Карно, а с другой стороны — в цикле имеются потери от внутренней необратимости.

Чтобы приблизить термический к. п. д. цикла теплового насоса к к. п. д. цикла Карно, можно использовать в качестве рабочего тела влажный пар какого-либо вещества. В этом случае цикл теплового насоса совпадает с обращенным циклом паросиловой установки, работающей с влажным паром. От цикла парокомпрессионной холодильной машины он отличается только диапазоном температур.

---

[1] Идея использования тепловых насосов для отопления («динамическое отопление») была впервые высказана В. Томсоном и детально разработана В. А. Михельсоном.

Наряду с использованием электроэнергии для привода компрессора в случае теплового насоса большой интерес представляет получение тепла для нужд отопления по схеме с повышающим трансформатором, который, как известно из предыдущего, представляет собой с термодинамической точки зрения комбинацию прямого и обратного циклов.

В том случае, когда применяется обычный прямой цикл с каким-либо тепловым двигателем, эффективный к. п. д. сильно зависит от разности температур источников тепла и при малой разности температур имеет весьма низкое значение.

Вследствие этого применение повышающего термотрансформатора, состоящего из теплового двигателя и теплового насоса, при малых разностях температур источников тепла является нерентабельным.

Значительно больший эффект дает применение в качестве повышающего термотрансформатора обращенной абсорбционной холодильной машины, на возможность чего уже указывалось в § 16-2.

Рис. 16-5.

Схема обращенной абсорбционной машины изображена на рис. 16-5. Принцип действия ее состоит в следующем.

Образующийся в генераторе *1* за счет подвода тепла при температуре t_1 ($\sim 30°$ C) концентрированный пар низкого давления p_1 поступает в охладитель *2*, в котором он конденсируется, отдавая тепло q_0 окружающей среде при температуре t_0 ($\sim 0°$ C). Получившийся конденсат сжимается насосом *3* до давления p_2 (~ 10 *бар*). При этом давлении за счет подвода тепла при температуре t_1 ($\sim 30°$ C) жидкость испаряется в испарителе *4*. Концентрированный пар высокого давления поступает в смеситель — абсорбер *5*, где он смешивается с жидкостью низкой концентрации, имеющей примерно ту же температуру, что и пар. Выделяющееся за счет абсорбции тепло вызывает нагрев смеси до температуры t_2 ($\sim 150°$ C). Получающийся в абсорбере менее концентрированный пар, имеющий температуру t_2, поступает в теплообменник *6*, где отдает тепло конденсации $q_к$ сетевой воде, нагревая ее до температуры примерно 100° C; нагретая вода в последующем может быть использована для нужд отопления. Конденсат из конденсатора проходит через дроссельный вентиль *7* и при давлении p_1 вновь поступает в генератор *1*. Жидкость, обедняющаяся в генераторе за счет выделения концентрированного пара, подается насосом *8* в смеситель.

Применение обращенной абсорбционной машины в этих условиях является весьма целесообразным, так как при этом становится возможным использовать для нужд отопления тепло низкой температуры, которое в противном случае терялось бы бесполезно.

Следует отметить, что описанная установка имеет тем больший коэффициент преобразования, чем ниже температура окружающей среды, т. е. произведет тем больше тепла для нужд отопления, чем ниже эта температура.

Предельная величина коэффициента преобразования тепла в этом случае может быть определена по формуле (16-4):

$$\psi_{1-2} = \frac{T_2}{T_1} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Для рассмотренного случая, когда $t_0=0°$ C, $t_1=30°$ C и $t_2=150°$ C, $\psi_{1-2}\approx 0,28$.

Если даже действительный коэффициент преобразования окажется в несколько раз меньше теоретического, то и в этом случае применение этой установки может представить практический интерес.

В заключение следует отметить, что такое использование тепла низкой температуры возможно во многих случаях, когда отходом какого-либо технологического процесса является теплоноситель с низкой, но отличной от окружающей среды температурой.

16-4. ЦИКЛЫ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛА И ХОЛОДА

Обычная холодильная машина затрачивает механическую работу для отнятия тепла от тела, имеющего температуру ниже температуры окружающей среды. Теплоприемником для холодильной машины служит окружающая среда.

Теоретический цикл холодильной машины — обратный цикл Карно — изображен на рис. 16-6 (контур *1 2 3 4 1*).

Тепловой насос, как уже отмечалось, имеет своим назначением получение тепла при более высокой температуре, чем температура окружающей среды. Окружающая среда для теплового насоса служит теплоотдатчиком. Теоретический цикл теплового насоса (обратный цикл Карно) изображен на рис. 16-6 в виде контура *a b c d a*.

На рис. 16-6 видно, что в тех случаях, когда одновременно требуется и холод и тепло, циклы холодильной машины и теплового насоса можно совместить в один обратный цикл *A B C D A*.

Такой совмещенный цикл обладает рядом технических и технико-экономических преимуществ.

Действительно, при раздельном получении тепла и холода необходимо иметь два компрессора: один — для сжатия рабочего вещества по линии *1 2*, другой — для сжатия по линии *b c*, и два детандера: один — для расширения рабочего вещества по линии *d a*, другой — для расширения по линии *3 4*.

Для осуществления совмещенного цикла достаточно иметь один компрессор, сжимающий рабочее вещество по линии *B C*, и один детандер, в котором рабочее вещество расширяется по линии *D A*.

Таким образом, установка, работающая по совмещенному циклу, требует меньшего числа агрегатов и поэтому будет дешевле и проще, а также и экономичнее вследствие уменьшения потерь энергии в агрегатах.

Недостаток совмещенного цикла состоит в том, что количества тепла и «холода», получаемые при помощи этого цикла, не произвольны, но находятся в определенном соотношении. В том случае, когда в установке отсутствует теплообмен с окружающей средой, тепло $q_х$, отбираемое от охлаждаемого помещения, связано с теплом, отдаваемым для нужд отопления q_1, очевидным соотношением

$$q_1=q_х+l',$$

где l' — работа, затрачиваемая в совмещенном цикле.

Так как отношение $q_х/l'$ представляет собой холодильный коэффициент ε совмещенного цикла, то соотношение между $q_х$ и q_1 может быть представлено в следующем виде:

$$q_х=\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}q_1. \qquad (16\text{-}8)$$

В случае цикла Карно

$$\varepsilon_{\text{К}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

и поэтому

$$q_{\text{x}} = \frac{T_2}{T_1} q_1. \qquad (16\text{-}9)$$

Уравнение (16-9) сохраняет силу и в том случае, когда процессы подвода и отвода тепла в цикле не являются изотермическими. При этом, однако, в числителе и знаменателе должны стоять средние температуры подвода и отвода тепла.

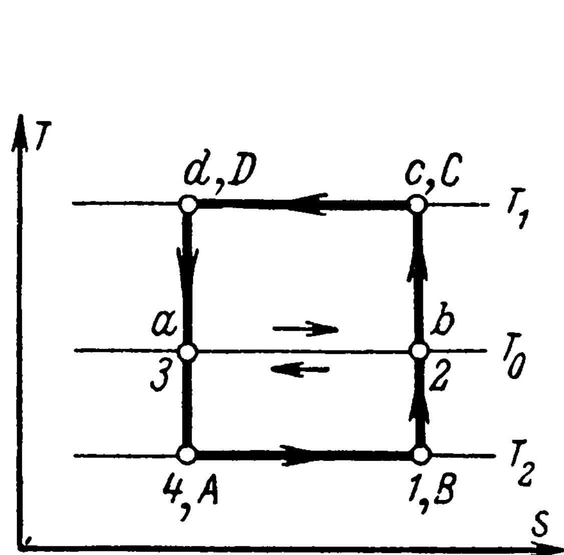


Рис. 16-6.

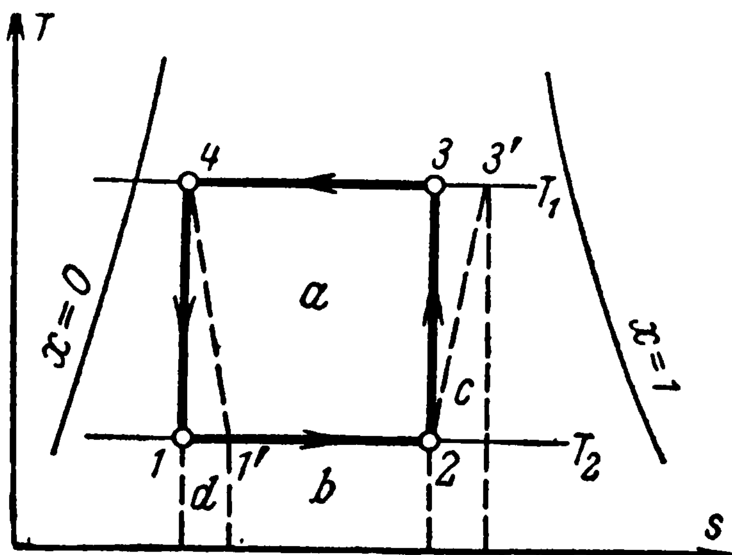


Рис. 16-7.

Полезный эффект от действия холодильной машины с совмещенным циклом слагается из тепла q_{x}, отнимаемого от охлаждаемого помещения, и тепла q_1, отдаваемого для тепловых нужд. Затрата энергии в цикле производится в форме работы, поэтому эффективность совмещенного цикла можно охарактеризовать отношением $(q_{\text{x}}+q_1)/l'$, который мы обозначим через K_{c}:

$$K_{\text{c}} = \frac{q_{\text{x}} + q_1}{l'}. \qquad (16\text{-}10)$$

Коэффициент K_{c} имеет значение, большее единицы.

Заменив в выражении для K_{c} величину q_1 через $q_{\text{x}}+l'$ (для случая, когда потеря тепла за счет теплоотдачи в окружающую среду в действительном цикле отсутствует), получим:

$$K_{\text{c}} = 1 + 2\varepsilon, \qquad (16\text{-}11)$$

где ε — холодильный коэффициент совмещенного цикла.

Если выразить ε через среднепланиметрические температуры подвода и отвода тепла, то коэффициент K_{c} будет равен:

$$K_{\text{c}} = \frac{T^{\text{ср}}_{\text{отв}} + T^{\text{ср}}_{\text{подв}}}{T^{\text{ср}}_{\text{отв}} - T^{\text{ср}}_{\text{подв}}}. \qquad (16\text{-}12)$$

Из этого выражения видно, что эффективность совмещенного цикла тем больше, чем больше сумма средних температур отвода и подвода тепла и чем меньше их разность. Например, при заданной температуре $T^{\text{ср}}_{\text{отв}}$ этот коэффициент будет тем больше, чем больше температура $T^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ и, наоборот, при заданной температуре $T^{\text{ср}}_{\text{подв}}$ — тем больше, чем меньше температура $T^{\text{ср}}_{\text{отв}}$.

При наличии в цикле внутренних необратимых процессов коэффициент K_{c} уменьшается.